Störstellenspektroskopie an "Trapped Hole Zentren" in binären Oxidhalbleitern

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt
von

Dr. Dieter Zwingel
aus
Nürnberg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548222_0023

Störstellenspektroskopie an "Trapped Hole Zentren" in binären Oxidhalbleitern

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt
von

Dr. Dieter Zwingel
aus
Nürnberg

Fachbereichsdekan : Professor Dr. B. Dejon

1.Berichterstatter : Professor Dr. E. Mollwo

2.Berichterstatter : Professor Dr. A. Hervé

3.Berichterstatter : Professor Dr. M.H. Pilkuhn

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Störstellenmodelle und Struktur der Trapped Hole Zentren	
II a) Flache Störstellen, Effektive - Massen - Näherung	5
II b) Tiefe Störstellen, Modelle lokalisierter Zentren	9
II c) Gemeinsame Eigenschaften der "Trapped Hole" Zentren und ihre Diskussion im Rahmen der Störstellenmodelle	14
III. ESR Untersuchungen am elektronischen Grundzustand der Trapped Hole Zentren	
III a) Feinstruktur und die räumliche Konfiguration der Zentren	20
III b) Hyperfeinstrukturterme durch Wechselwirkung mit Störstellenion und benachbarten Kationen	25
III c) Diskussion der experimentell ermittelten ESR Parameter der verschidenen trapped hole Zentren	28
III d) Hyperfeinstruktur - Wechselwirkung mit dem Störstellenion	34
III e) Diskussion des Einflusses der Symmetrie des Kristallgitters auf die Konfiguration der trapped hole Zentren	36
III e1: Tetraedrische Koordination- Wurtzitgitter	37
III e2: Oktaedrische Koordination- Rutilstruktur	39
III f) Thermisch aktivierte Umordnungsprozesse innerhalb der trapped hole Zentren	41
III g) Die Cu-Störstelle als Trapped Hole Zentrum in ZnO (Anmerkung)	48

Seite

IV. Untersuchung der optischen Emission und Absorption an trapped hole Zentren

IV a) Rekombinationsprozesse an molekülähnlichen Störstellenkomplexen 50

IV b) Störstellenlumineszenz an trapped hole Zentren: spektrale Verteilung 56

IV c) Störstellenlumineszenz an trapped hole Zentren: Polarisation 64

IV d) Optische Absorption an trapped hole Zentren 73

V. Wechselwirkung von Trapped Hole Zentren mit elektronischen und phononischen Anregungszuständen des Kristallgitters

V a) Einfluß der Bandstruktur auf den Grundzustand der trapped hole Zentren 78

V b) Einfluß der indirekten Valenzbandkante auf die opt.Eigenschaften der thc in Rutil-Strukturen 80

V c) Emission gebundener Exzitonen an trapped hole Zentren 84

V d) Wechselwirkung der thc mit phononischen Anregungszuständen des Gitters 88

VI. Schlußbemerkung 94

Literaturverzeichnis 96

Störstellenspektroskopie an "Trapped Hole Zentren" in binären Oxidhalbleitern

I. Einleitung

Das Ziel der Störstellenspektroskopie in Halbleitern ist die Analyse und Beschreibung von lokalisierten Störungen des streng periodischen Festkörpers, bedingt durch Gitterdefekte oder den Einbau von Fremdatomen. Ein Verständnis der Eigenschaften solcher Zentren setzt eine hinreichende Kenntnis der elektronischen Eigenzustände des ungestörten Kristallgitters voraus und es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Störstellenspektroskopie lange Zeit gegenüber den Untersuchungen von "reinen" Festkörpereigenschaften in den Hintergrund trat. Erst die zunehmende technische Bedeutung von Halbleitern als Bauelemente der Elektronik gab den Anstoß für eine erneute intensive Beschäftigung mit den Problemen der Untersuchung und Beschreibung von Störstelleneffekten, da die Vielfalt der modernen Bauelemente nur durch die gezielte Beeinflussung der Transporteigenschaften von Halbleitern mittels geeigneter Dotierung ermöglicht wurde.

In den letzten Jahren wandte sich nun durch die wachsende Bedeutung der Optoelektronik das Interesse der Festkörperphysik in zunehmendem Maße den optischen Eigenschaften von Störstellen zu. Für Anwendungen von Halbleitern in der Optoelektronik werden aktive, lichtemittierende Bauelemente benötigt, wie auch passive Komponenten zur Datenübermittlung und als optische Speicher. Diese Bauelemente sollen für die Verwendung im sichtbaren Spektralbereich geeignet sein. Das bedingte eine Abkehr von den klassischen Elementarhalbleitern Ge und Si infolge deren zu geringen Bandabstandes und initiierte ein erneutes Interesse an binären und ternären Verbindungshalbleitern, welche im allgemeinen einen Bandabstand von mehr als drei eV aufweisen. Die Voraussetzung für eine technische Anwendbarkeit dieser

Verbindungen ist jedoch, daß erreicht werden kann, ihre optische Eigenschaften in ähnlicher Weise durch gezielte Dotierung beeinflussen zu können, wie dies im Falle der Transporteigenschaften der Elementhalbleiter möglich ist. Dazu ist ein prinzipielles Verständnis der physikalischen Vorgänge notwendig, welche zu Emissions- und Absorptionsprozessen an Störstellen führen. Ein solches Verständnis kann nur erreicht werden durch die systematische - und keineswegs direkt anwendungsbezogene - Untersuchung der elektronischen Struktur und der Rekombinationsprozesse an solchen Zentren. Die experimentelle und theoretische Behandlung der Eigenschaften von Störstellen hat daher in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte gemacht, wie aus einigen ausführlichen Review - Arbeiten dieser Themen hervorgeht [1,2,3] .

Das Hauptproblem bei der Beschreibung von Störstellen liegt darin, ein Modell zu finden, welches sowohl die Eigenschaften des speziellen Punktdefektes wiedergibt, als auch die Einflüsse der elektronischen Zustände des ideal periodischen Wirtsgitters. Die gegenseitige Abschätzung dieser Einflüsse erfordert ein Verständnis der Auswirkungen der Nahordnung einer Störstelle beziehungsweise eines Gitterplatzes auf Energien und Symmetrie der elektronischen Eigenzzustände des Gesamtsystems. Bei der Beschreibung periodischer, kristalliner Festkörper war eine explizite Behandlung dieser Nahordnung, also des molekülähnlichen Komplexes eines Gitterbausteines und seiner unmittelbaren Umgebung, meist nicht besondert hervorgehoben worden. Diese Einstellung war zum Teil bedingt durch die zunehmende Leistungsfähigkeit moderner Rechenanlagen in der numerischen Behandlung der Bandstruktur kristalliner Festkörper. Da solche Bandstrukturrechnungen im allgemeinen von den elektronischen Wellenfunktionen der atomaren Gitterbausteine ausgehen, ist der Einfluß der lokalen Bindungsverhältnisse auf die elektronischen Eigenzustände des Gesamtsystems nur schwer abzuschätzen. Andererseits wurde jdoch bei der Untersuchung der Eigenschaften amorpher Festkörper deutlich, daß solche Systeme, deren Symmetrieeigenschaften allein auf die Erhaltung der Nahordnung ihrer Bausteine beschränkt sind, in vielen ihrer Eigenschaften Ähnlichkeiten mit kristallinen Festkörpern zeigen.

Trotz des vollständigen Fehlens von Translationssymmetrie findet man bei ihnen optische und elektronische Eigenschaften wie etwa das Auftreten einer Energielücke der Zustandsdichte, welche zumindest qualitativ mit denen kristalliner Festkörper vergleichbar sind [4]. Daher werden heute von einigen Autoren auch für die Bandstrukturberechnungen periodischer Festkörper Modelle diskutiert, welche von den lokalen Bindungsverhältnissen ausgehen. Dies geschieht zum Beispiel in der von Harrison angegebenen "bond - orbital" Methode [5,6].

Übertragen auf die Beschreibung von Störstellen in kristallinen Festkörpern könnte eine Erweiterung dieses Konzeptes dazu führen, nicht nur die nächsten Nachbarn eines Störstellenions zu berücksichtigen, sondern dieses mit einer weiteren Umgebung von Gitterbausteinen zusammen als "Makromolekül" zu behandeln und dessen Energieniveaus numerisch zu berechnen [2,7]. Solche LCAO — MO — Rechnungen wurden bereits durchgeführt; sie blieben jedoch auf Grund der verfügbaren Rechenkapazität auf eine Umgebung beschränkt, welche nicht mehr als 35 Atome des Gitters umfasste [7]. Bei diesen Versuchen scheint allerdings die physikalische Anschaulichkeit bereits ebenso in Frage gestellt zu sein, wie im Falle einiger numerischer "klassischer" Bandstrukturberechnungen.

Ein befriedigendes Modell einer Störstelle im periodischen Festkörper ist offenbar nur erreichbar durch ein sinnvolles Abwägen der Einflüsse der Struktur des Punktdefektes und des Wirtsgitters.

Neben einem geeigneten theoretischen Konzept setzt die Untersuchung der Eigenschaften von Störstellen auch voraus, daß hinreichende experimentelle Methoden zur Analyse der elektronischen Struktur dieser Zentren vorhanden sind.

Für die Analyse der elektronischen Zustände und der Symmetrieeigenschaften von Störstellen in Festkörpern haben sich die Elektronen - Spin - Resonanz und ihre Kombination mit anderen magnetischen Resonanzmethoden als sehr empfindliche Sonden erwiesen. Wie die umfangreiche Bibliographie zeigt, wurden

die besten Erfolge damit bei der Untersuchung von Störstellen erzielt, welche durch Ionen der Übergangsmetalle gebildet werden. Bei diesen Zentren kann der Einfluß des Festkörpers im Rahmen der Kristallfeldnäherung behandelt werden als Störung des Grundzustandes des freien Ions durch das lokale elektrische Feld oder im Rahmen der Liqandenfeldtheorie unter Einbeziehung des Überlapps seiner elektronischen Wellenfunktionen mit denen der Nachbarionen. Beide Näherungen gehen zunächst vom Grundzustand des Zentralions aus; die Beschreibung der Störstelleneigenschaften wird daher um so schwieriger, je mehr die Wellenfunktionen des Zentrums durch den Einfluß der Umgebung modifiziert werden müssen.

Während die ESR-Untersuchungen Aussagen über die Symmetrieeigenschaften des elektronischen Grundzustandes der Zentren liefern, ergibt sich die energetische Lage dieser Zustände bezüglich der Eigenzustände des Kristalles aus der Untersuchung von Absorptions- und Emissionsvorgängen an den Störstellen. Solche optischen Prozesse führen jedoch gerade in den Fällen, wo sie durch elektronische Übergänge zwischen Störstellen- und Bandzuständen verursacht werden, zu Emissions- und Absorptionsbanden sehr grosser Halbwertsbreite. Um eindeutige Rückschlüsse auf die beteiligten Störstellenzustände zu erhalten, ist es daher erforderlich, neben der spektralen Verteilung symmetrieabhängige Eigenschaften dieser Banden, wie etwa ihre Polarisation, zu untersuchen oder eine Kombination mit anderen, störstellenspezifischen experimentellen Methoden anzuwenden.

Aufgrund dieser Überlegungen erscheint es besonders interessant, eine Kombination optischer Untersuchungsmethoden mit der "zentrenspezifischen" Sonde der ESR in der Analyse der elektronischen Eigenschaften von Störstellen anzuwenden. Unter diesem Aspekt soll deshalb in der vorliegenden Arbeit die Klasse der "Trapped Hole Zentren" in einigen II-VI und IV-VI Oxidhalbleitern diskutiert werden. Eine Untersuchung dieser Klasse von Störstellen ist im Rahmen der obigen Ausführungen auch deshalb von Interesse, da sie, wie im folgenden näher ausgeführt werden wird, aufgrund ihrer Struktur sowohl eine Wechselwirkung mit der elektronischen Konfiguration des Störstellenions erwarten lassen

als auch eine ausgeprägte Wechselwirkung mit den Eigenzuständen des Kristallgitters.

II. Störstellenmodelle und Struktur der Trapped Hole Zentren

II a) "Flache Störstellen", Effektive - Masse - Näherung

Das Konzept der Effektiven-Masse-Näherung stellt eine gute Näherung dar bei der Beschreibung der elektronischen Eigenzustände von Zentren, deren Störpotential in erster Näherung als das Coulomb-Potential einer Punktladung angesehen werden kann. Alle zusätzlichen Störungen dieses Potentials, welche durch die Rumpfwellenfunktionen des Störstellenions verursacht werden oder durch dessen Wechselwirkung mit den unmittelbar benachbarten Gitterbausteinen, bleiben zunächst unberücksichtigt. Die elektronischen Eigenschaften solcher Störstellen können beschrieben werden durch ein Wasserstoffmodell, bei welchem die Elektronenmasse m_e ersetzt ist durch eine effektive Masse m_e^* und welches in ein Medium der Dielektrizitätskonstanten ε eingebettet ist. Demnach ergibt sich für den energetischen Abstand solcher Donator- oder Akzeptorzentren von der Kante des zugehörigen Leitungs- oder Valenzbandes:

$$E_n = R_o \cdot m^*/\varepsilon^2 \cdot 1/n^2 \quad ; \qquad R_o = 13.5\ eV \quad m^* = m_e^*/m_e \qquad (1)$$

Die Wellenfunktion des Grundzustandes kann geschrieben werden als eine Linearkombination von Blochfunktionen $\psi_{lk}(\underline{r})$ des ungestörten Gitters, wobei die Koeffizienten der Entwicklung von wasserstoffähnlichen Enveloppe-Funktionen $F_l(\underline{r})$ gebildet werden:

$$\psi(\underline{r}) = \sum_l \sum_k F_l(\underline{k})\ \psi^o_{lk}(\underline{r}) \quad ; \qquad F_l(\underline{r}) = \sum_k F_l(\underline{k})\, e^{i\underline{k}\underline{r}} \qquad (2)$$

l = Bandindex

$$\psi(\underline{r}) = F(\underline{r})\ \psi^o_k(\underline{r}) \qquad (2')$$

Dieses Modell liefert für die räumliche Ausdehnung des Grundzustandes:

$$r = r_o \cdot \varepsilon / m^* \quad ; \quad r_o = 0.5\ \text{Å} \tag{3}$$

Die Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendbarkeit des Modelles der Effektiven-Masse-Näherung (im folgenden nach "effective mass approximation" kurz mit EMA bezeichnet) lassen sich in drei Punkten zusammenfassen:

1) Die in (2) angegebene Summierung kann auf Zustände eines Bandes beschränkt werden (bzw. auf Zustände von bei $\underline{k} = 0$ entarteten Valenzbändern): $\sum_l$ entfällt in (2').
2) Bei der Entwicklung (2) brauchen nur kleine $\underline{k}$ Werte berücksichtigt zu werden.
3) Für das Störstellenpotential sind nur in der ersten Brillouinzone endliche Werte anzunehmen.

Eine ausführliche Diskussion des Konzeptes der EMA und ihrer Anwendbarkeit bei der Beschreibung von Störstellen wird in [8,9,10] gegeben. Die Parameter einiger Zentren in II(IV) - VI Verbindungen, welche sich aus dieser Näherung ergeben würden, sind in Tab.1 angegeben, soweit numerische Werte für m^* und ε bekannt sind.

Die in den obigen Punkten 1 bis 3 angegebenen Voraussetzungen für eine Anwendbarkeit der EMA enthalten wesentlich die Forderung, daß die Reichweite des Störpotentials groß sein müsse gegenüber dem mittleren Abstand der Gitterbausteine. Daher findet man stets in den Fällen Abweichungen von der einfachen EMA Theorie, wo kurzreichweitige Komponenten des Potentials des Zentrums nicht zu vernachlässigenden Einfluß ausüben.

Eine Abweichung der experimentell ermittelten Werte für die Energien der Grundzustände von Störstellen von den Ergebnissen der einfachen EMA können durch den Einfluß der Elektronenwellenfunktionen des Störstellenions verursacht werden. Dieser "chemical shift" der Energien der EMA-Zustände wird zum Beispiel bei der Reihe der Donatoren N^+, P^+, As^+ in Si beobachtet.

Tabelle 1 : Energie und räumliche Ausdehnung des Grundzustandes einiger Donator- und Akzeptorzentren in binären Verbindungen, berechnet nach der EMA.

Verbindung	ZnO	ZnO	TiO_2	CdS
Donator/Akzeptor	D	A	D	A
m^*	0.28	0.3/0.6	~50	0.7/5.0
ε	8.2	8.2	~200	8.6
E_0 (meV)	56	60/120	17	128/913
r_0 (Å)	15	14/ 7	2	6.1/0.9

Im Falle der Akzeptorzentren sind für m^* Grenzwerte angegeben, welche man aus den verschiedenen Valenzbandzuständen erhält [82]. In TiO_2 ergeben die ungewöhnlichen Werte von m^* und ε eine starke Lokalisierung der Störstelle, so daß die EMA hier kaum eine gute Näherung darstellt, obwohl sich für die Energie des Grundzustandes ein sehr geringer Wert ergeben würde.

Tabelle 2 : Elektronenkonfiguration von Störstellenionen in Si.

Ion	Aussenelektronen	
N^+	$2s^2\ 2p^2$	
P^+	$3s^2\ 3p^2$	isocor
S^{++}	$3s^2\ 3p^2$	
As^+	$4s^2\ 4p^2$	
(Si :	$3s^2\ 3p^2$)	

Wie aus Tab.2 hervorgeht, stimmen nur im Falle der P^+ Störstelle die Rumpfwellenfunktionen von Störstellenion und den Ionen des ungestörten Gitters überein. Für diese "isocoren" Zentren werden die Energieniveaus von Grund- und angeregten Zuständen gut durch die EMA wiedergegeben, während im Falle der N^+ und As^+ Störstellen erhebliche Abweichungen auftreten. Die Rumpfwellenfunktionen der letzteren beiden Störstellenionen unterscheiden sich nur in der Hauptquantenzahl, also in der räumlichen Ausdehnung und in der Anzahl der Knotenpunkte ihrer Elektronendichte von den Ionen des Wirtsgitters. Die Abweichungen von den Ergebnissen der EMA werden dadurch bedingt, daß bei der Hamiltonfunktion dieser nicht - isocoren Zentren zusätzliche Terme auftreten, die aus der Orthogonalisierung der elektronischen Wellenfunktionen von

Störstellen und Gitterbausteinen entstehen [10]. Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß das Auftreten solcher Korrekturterme auch im Rahmen anderer Störstellenmodelle häufig zu einer Sonderstellung von "isocoren" Zentren führt.

Da das einfache EMA Modell nur den elektrostatischen Einfluß der Ladung des Störstellenions berücksichtigt, sind spin-abhängige Wechselwirkungen, insbesondere der Einfluß der Spin-Bahn Kopplung, in ihm nicht enthalten. Bei den binären Oxidhalbleitern ist nun die Aufspaltung der am Nullpunkt der Brillouinzone entarteten p-artigen Valenzbandzustände durch die SO-Wechselwirkung im allgemeinen relativ groß; sie kann bei den Verbindungen mit Anionen höherer Ordnungszahl größer werden als die nach dem EMA-Modell berechnete Akzeptor-Grundzustandsenergie. In solchen Fällen ist die SO-Wechselwirkung bei der Berechnung der Energieniveaus von Störstellen nach der EMA sicher nicht vernachlässigbar. In einigen Fällen ist es möglich, diese Wechselwirkung in das EMA-Modell durch die Definition effektiver Parameter einzubeziehen [9]. Der Hamiltonoperator für ein solches Zentrum lautet dann unter Hinzunahme der Terme, welche die SO-Kopplung beschreiben:

$$H = \left(\gamma_1 + \tfrac{5}{2}\gamma_2\right)\frac{p^2}{2m^*} - \gamma_2 \cdot \frac{1}{m^*}\left(p_x^2 J_x^2 + p_y^2 J_y^2 + p_z^2 J_z^2\right) - 2\gamma_3 \cdot \frac{1}{m^*}\left[\{p_x p_y\}\{J_x J_y\} + \dots\right] - \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad (4)$$

Die relative Größe dieser Terme wird durch eine effektive SO-Kopplungskonstante λ' angegeben (Koeff. f. Diamantgitter):

$$\lambda' = \left(6\gamma_3 + 4\gamma_2\right) / 5\gamma_1 \qquad (5)$$

Damit ergibt sich für die Energieniveaus von EMA-ähnlichen Akzeptorzuständen, welche aus p-artigen Valenzbandzuständen mit $n_l = 0;1$ abgeleitet sind:

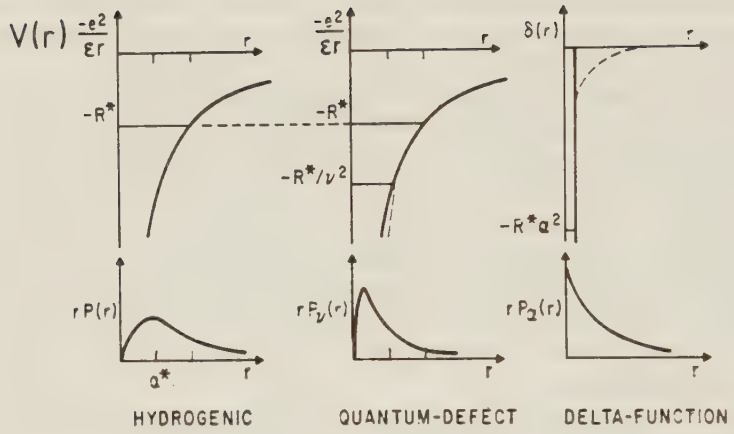
$$E_n(P_0) \sim \frac{1}{n^2}\left(1 + 2\lambda'\right)^{-1}$$
$$E_n(P_1) \sim \frac{1}{n^2}\left(1 - \lambda'\right)^{-1} \quad ; \quad n = 2,3,\dots \qquad (6)$$

Die Größe von λ' wird durch die Spin-Bahn-Kopplungsparameter der Anionen und durch das Störstellenmodell, also die ersten Terme in (4) bestimmt: in [9] wird gezeigt, daß λ' bei der Beschreibung von Exzitonen-Zuständen nach der EMA i.a. um etwa einen Faktor 3 kleiner ist als bei der Beschreibung von Akzeptor-Zuständen. Im Bereich sehr starker SO-Kopplung, wo die Eigenzustände des durch (4) beschriebenen Systems nach den Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses $n_j = \pm 1/2 \; ; \pm 3/2$ zu klassifizieren sind, führt eine Zunahme von λ' schließlich zu einen Divergieren der Energien der $S_{1/2}; P_{3/2}$-Zustände (nicht des $P_{1/2}$-Zust.). Die Energieeigenwerte von Störstellen, deren effektive SO-Kopplungskonstante λ' Werte von $\lambda' \gtrsim 0.7$ annimmt, können demnach nicht mehr sinnvoll im Rahmen der EMA wiedergegeben werden.

II b) "Tiefe" Störstellen, Modelle lokalisierter Zentren.

Die Effektive-Masse-Näherung ist sicher nicht bei der Analyse von solchen Zentren anwendbar, deren experimentell ermittelte Ionisierungsenergie wesentlich größer ist als die aus m^* und ε berechneten Energie des 1s Grundzustandes.
Beispiele für solche Störstellen werden an Zentren beobachtet, welche durch Substitution von Ionen der Übergangsmetalle in II-VI Verbindungen entstehen [11]. Das Auftreten und die Eigenschaften gebundener Zustände an diesen Zentren hängen ab von der Form ihres Störpotentials. Bei der Wahl eines geeigneten Potentials zur Beschreibung der Energieeigenwerte dieser Zentren ist insbesondere die stärkere räumliche Lokalisierung ihrer Wellenfunktionen gegenüber dem EMA-Modell zu berücksichtigen. Einige Beispiele für Potentiale, welche zur Berechnung der Energieeigenwerte "tiefer" Zentren herangezogen werden, sind in Fig.1 dargestellt. Die Modifikation des Coulomb-Potentials im Nahbereich der Störstelle führt zu Energiewerten, welche durch Einführung eines empirischen Parameters μ von den Energien der EMA abgeleitet werden können, wenn mittels des "Quantendefekts" μ eine effektive Quantenzahl ν definiert wird [12].

$$\nu = n - \mu \qquad E_\nu = R_0 \, m^*/\varepsilon^2 \cdot 1/\nu^2 \tag{7}$$



Figur 1 : Vergleich der Potentiale V(r) von Störstellenmodellen. Der räumliche Verlauf der (mit r multipliziert aufgetragenen) Wellenfunktionen zeigt die mit der Tiefe der Störstelle zunehmende Lokalisierung des Grundzustandes (aus [12]).

Das Konzept dieser Quantendefektmethode, übernommen von der Kernphysik, hat sich in vielen Fällen bei der Untersuchung optischer Übergänge an tiefen Störstellen bewährt. Insbesondere erhält man im Rahmen dieses Modells auch Aussagen über gebundene angeregte Zustände, während der in Fig.1 zusätzlich angegebene Grenzfall eines sehr schmalen, δ-Funktions - ähnlichen Potentials nur einen einzigen gebundenen Zustand ergibt. Dieses letztere Modell ist angebracht bei der Analyse der Eigenschaften isoelektronischer Störstellen. Das Störstellenion solcher Zentren besitzt dieselbe Ionisierungsstufe wie das substituierte Ion des Grundgitters, so daß kein Coulombanteil des Potentials auftritt. Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften solcher Zentren und ein Vergleich der verschiedenen Modelle von Störstellenpotentialen ist in [2] angegeben.

Den Modellen von "tiefen" Störstellen ist die räumliche Lokalisierung ihrer Wellenfunktionen gemeinsam (Fig.1)Als Folge dieser räumlichen Lokalisierung sind die Wellenfunktionen dieser Zentren über einen großen Bereich des $\underline{k}$-Raums ausgedehnt.

Ein Vergleich der Wellenfunktionen eines Coulomb- und eines Kastenpotentials gleicher Tiefe, welche um die Energiedifferenz E_o von den zugehörigen Bandzuständen E_k $(\underline{k})$ getrennt sind, ergibt:

$$\begin{aligned} &\text{Kastenpotential} \quad \psi_k \sim (E_o + E_k)^{-1} \\ &\text{Coulombpotential} \quad \psi_k \sim (E_o + E_k)^{-2} \end{aligned} \tag{8}$$

Man erhält also bei dem Kastenpotential die bereits aus der Fourier-Reziprozität von Orts- und Impulsraum erwartete grössere Ausdehnung im $\underline{k}$-Raum. Gl.(8) kann abgeleitet werden, wenn man die Eigenschaften eines Kristallelektrons in einem Störpotential V betrachtet. Bei Beschränkung auf Beiträge eines Bandes erhält man den Hamiltonoperator

$$H = H_o + V \tag{9}$$

$$H_o|\psi_k\rangle = E_n(\underline{k})|\psi_k\rangle \tag{10}$$

$E_n(\underline{k})$ ist die Energie eines Zustandes im Band, $E_\lambda(\underline{k}_\lambda)$ ist ein Eigenwert des Zentrensystems.

$$(E_\lambda - H_o)|\psi_\lambda\rangle = V|\psi_\lambda\rangle \tag{11}$$

Unter Verwendung von Blochfunktionen läßt sich (11) schreiben:

$$(E_\lambda - E_n(\underline{k}))\langle\psi_k|\psi_\lambda\rangle = \int d^3\underline{k}'\,\Theta(\underline{k}')\cdot\langle\psi_k|V|\psi_{k'}\rangle\langle\psi_{k'}|\psi_\lambda\rangle \tag{12}$$

$\Theta(\underline{k})$ ist dabei eine Funktion, die außerhalb der ersten Brillouinzone identisch O ist. Das ist im Ortsraum etwa äquivalent der Annahme eines Kastenpotentials mit einem Durchmesser, der etwa dem interatomaren Abstand entspricht. Das Matrixelement unter dem Integral läßt sich nach Wannierfunk-

tionen entwickeln:

$$\langle \psi_k | V | \psi_{k'} \rangle = \Omega/(2\pi)^3 \sum_{R,R'} e^{-i\underline{k}\underline{R}} \langle \psi_R | V | \psi_{R'} \rangle e^{i\underline{k}'\underline{R}'} \qquad (13)$$

Hier kann man jetzt wegen der räumlichen Lokalisierung $\underline{R} \approx \underline{R}' \approx 0$ setzen, so daß sich die Stärke der Wechselwirkung durch einen Parameter J_c ausdrücken läßt

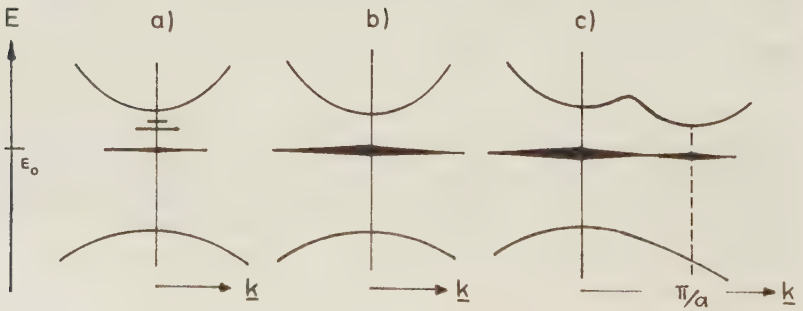
$$\langle \psi_k | V | \psi_{k'} \rangle = \Omega/(2\pi)^3 \cdot J_c \qquad (14)$$

Daraus ergibt sich die in (8) angegebene $\underline{k}$-Abhängigkeit der Wellenfunktion:

$$\psi(\underline{k}) = (E_0 - E_k)^{-1} \cdot J_c \cdot \Omega/(2\pi)^3 \int d^3\underline{k}' \, \Theta(\underline{k}') \psi(\underline{k}') \qquad (15)$$

Die eben skizzierte Beschreibung lokalisierter Zentren wird in (14) ausführlich diskutiert in der Beschreibung der isoelektronischen GaP:N Störstelle.
Für eine quantitative Behandlung ihrer Eigenschaften ist der Formalismus der Streutheorie besonders gut geeignet, wie bereits aus Gl.(14) hervorgeht: Der Einfluß des Störpotentials verknüpft elektronische Zustände des Kristalles aus der ganzen Brillouinzone. Das entspricht einer Streuung von Kristallelektronen zwischen Zuständen verschiedener $\underline{k}$-Werte, wobei die Impulsdifferenz von Anfangs- und Endzustand von dem Punktdefekt der Störstelle aufgenommen wird [13,14,15].

Die Energieniveaus der verschiedenen Störstellenmodelle können damit im E($\underline{k}$) Diagramm in folgender Weise eingezeichnet werden:



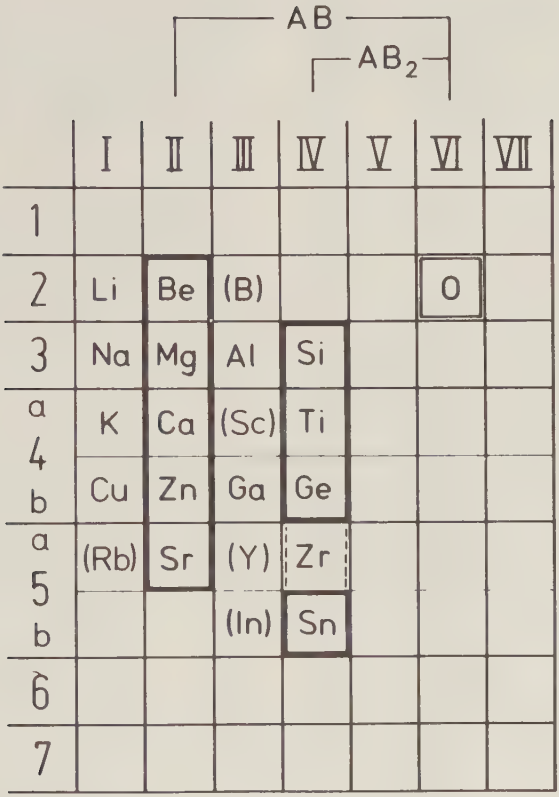
In Skizze a) sind Grund- und angeregte Zustände einer eff.Masse - ähnlichen Störstelle gezeichnet, in b) und c) der Grundzustand einer räumlich lokalisierten Störstelle in einem Kristall mit direkter und indirekter Bandkante. Welche Auswirkungen eine Störstelle nach Skizze c) auf die Lumineszenzeigenschaften solcher Zentren hat, wird in Kap.V. a) noch zu diskutieren sein. Die unterschiedliche Stärke der eingezeichneten Energieniveaus entspricht der verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Kristallelektronen an der Störstelle während des dynamischen Vorgangs der Streuung zwischen den Zuständen mit Kristallimpuls $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ in der Brillouinzone, quantitativ kann sie aus der Streutheorie erhalten werden.

Zusammenfassend scheint es zumindest fraglich, ob die Anwendbarkeit der verschiedenen Störstellenmodelle allein aufgrund des energetischen Abstandes des Grundzustandes des Zentrums von der jeweiligen Bandkante des Festkörpers, also aufgrund ihrer "Tiefe" diskutiert werden kann. Eine anschaulichere Charakterisierung von Störstelleneigenschaften ergibt sich aus ihrer Klassifizierung nach der Ausdehnung der Wellenfunktionen in Orts- und Impulsraum. Daß beide Schemata nicht zu äquivalenten Resultaten zu führen brauchen, zeigt das Beispiel der isoelektronischen Störstelle N^{x} in GaP. Die elektronischen Eigenschaften dieses Zentrums und ihre Auswirkungen auf Rekombinationsprozesse werden bestimmt durch die große Ausdehnung der WF im $\underline{k}$-Raum, die als Folge eines "tiefen", δ—förmigen räumlichen Potentials angesehen werden kann [14]. Andererseits beträgt der Abstand des Grundzustandes dieser "isoelektronischen Elektronen-Traps" vom Leitungsband nur etwa 100 meV, ein Wert, der im allgemeinen bei EMA-ähnlichen "flachen" Zentren erhalten wird. Die angegebenen Störstellenmodelle sind daher eher als Grenzfälle anzusehen und es zeigt sich insbesondere bei der Analyse der im folgenden zu besprechenden Trapped Hole Zentren, daß deren Eigenschaften nicht im Rahmen eines dieser Modelle allein erklärt werden können.

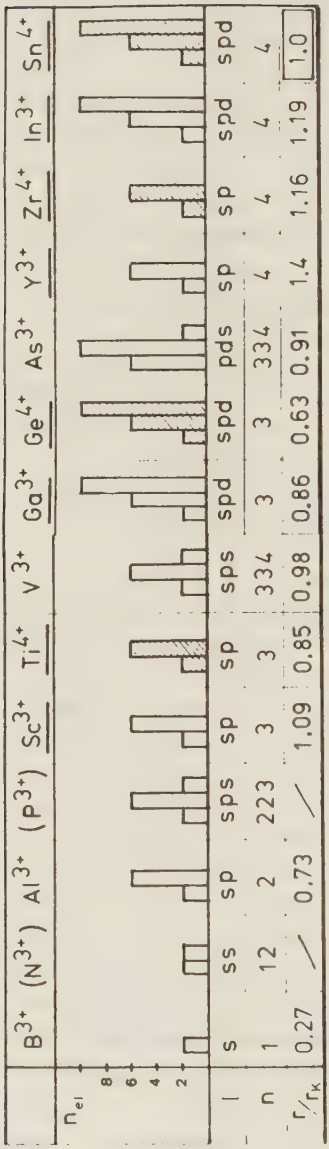
II c) Gemeinsame Eigenschaften der "Trapped Hole" Zentren und ihre Diskussion im Rahmen der Störstellenmodelle.

Vor einer detaillierten Diskussion ihrer physikalischen Eigenschaften soll zunächst ein Überblick über die charakteristischen Merkmale dieser Klasse von Störstellen gegeben werden. Allen trapped hole Zentren - im folgenden als "trapped hole centers" abgekürzt thc genannt - liegen Akzeptorzentren zugrunde, gebildet durch substitutionellen Einbau geeigneter Störstellenionen auf Kationenplätzen. Diesen Störstellenionen ist gemeinsam, daß sie im ionisierten Zustand eine Elektronenkonfiguration mit vollbesetzten, also abgeschlossenen Schalen aufweisen. Betrachtet man nur die einfach geladenen Akzeptoren, so kommen dafür im Falle der II-VI Verbindungen die Elemente der 1.Gruppe des periodischen Systems, im Falle der IV-VI Verbindungen die der 3. Gruppe in Frage. Diese sind in Fig.2 in einem Ausschnitt des periodischen Systems schematisch angegeben; in Tabelle 3 sind die Elektronenkonfigurationen der äußeren Schalen für die verschiedenen Ionen nochmals aufgelistet.

Als trapped hole Zentrum wird ein angeregter Zustand dieser Störstellen bezeichnet, welcher durch Einfang eines Defektelektrons im Coulomb-Feld der Störstelle entsteht. Bei allen bisher untersuchten Zentren wird dieses Defektelektron in der 2p-Schale eines der Anionen-Nachbarn des Störstellenions lokalisiert. Der Grund dafür liegt darin, daß die benötigte Energie zum "Aufbrechen" der abgeschlossenen Elektronenschale des Störstellenions viel größer ist als die Elektronenaffinität des O^- Ions. (Eine Ausnahme bilden hier nur die Ionen, welche eine abgeschlossene s-Schale außerhalb bereits gefüllter innerer Schalen aufweisen. Die entsprechenden Beispiele sind in Tab.3 geklammert; diese Ionen treten auch in chemischen Verbindungen selten in dieser Wertigkeit auf.) Einige Zahlenwerte der Ionisierungsenergien sind in Tabelle 4 angegeben [16].



Figur 2 : Ausschnitt des Periodischen Systems mit Angabe derjenigen Elemente, welche als Störstellenionen für Trapped Hole Zentren in Frage kommen. Die Kationen der jeweiligen AB (AB_2) Oxidhalbleiter sind stark umrandet. Mit Ausnahme der geklammert eingezeichneten Elemente wurden die entsprechenden thc bisher experimentell untersucht; ihre Eigenschaften werden im folgenden diskutiert.



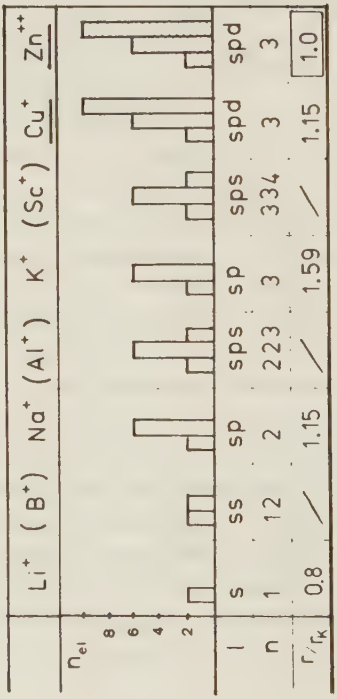


Tabelle 3 : Vergleich der Aussenelektronenkonfigurationen der verschiedenen in Fig. 2 angegebenen Akzeptorionen mit denen der Kationen in II(IV)-VI Oxiden.

Neben den Haupt- und Bahndrehimp.- Quantenzahlen n und l sind die Ionenradien angegeben, bezogen jeweils auf diejenigen von Zn^{2+} und Sn^{4+}. Isoelektronische thc sind durch Unterstreichung hervorgehoben.

Tabelle 4 : Ionisierungsenergien einiger der in Tab.3 angegebenen Störstellenionen [16] . Der Schrägstrich deutet das Ansteigen der Ionisierungsenergie beim Aufbrechen abgeschlossener Elektronenschalen an.

Ionisierungsstufe:		I	II	III	IV	V
Element:	Li	5.36 /	75.26			
	Na	5.12 /	47.06	70.72		
	B	8.26	25.00	37.75 /	258.10	338.50
	Al	5.96	18.74	28.31 /	119.37	153.40
	(P)	10.90	19.56	30.01	51.10	64.70

In einer Zusammenstellung der möglichen Akzeptorzentren, an denen thc gebildet werden können, muß natürlich die präparative Voraussetzung für den Einbau dieser Ionen beachtet werden. Als grobe Abschätzung hierfür dient die notwendige Bedingung, daß das Verhältnis der Ionenradien des Störstellenions zu dem des substituierten Kations nicht wesentlich über 1 liegt; die entsprechenden Werte sind in Tab.3 mit angegeben. In Übereinstimmung mit diesen notwendigen Voraussetzungen wurden bisher thc an folgenden Störstellen untersucht:

Tabelle 5 : Störstellenionen der bisher experimentell untersuchten thc in Oxidhalbleitern:

II-VI Verbindungen:	BeO	MgO	CaO	SrO	ZnO
Krist.- Struktur: *)	W	K	K	K	W
Störst.- Ionen:	Li^+	Li^+	Li^+	Li^+	Li^+
		Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
			K^+	K^+	(Cu^+)

IV-VI Verbindungen:	TiO_2	GeO_2	ZrO_2	SnO_2
Krist.- Struktur: *)	R	R	T	R
Störst.- Ionen:	Al^{3+}	Al^{3+}	--	Al^{3+}
				Ga^{3+}

*) W = Wurtzit
K = Kubisch
T = tetragon.Modifikation
R = Rutil

Die gemeinsamen Merkmale dieser Zentren können in den folgenden Punkten kurz zusammengefaßt werden.

1) Bei tiefer Temperatur werden Defektelektronen aus dem Valenzband, erzeugt durch UV - oder X-Anregung der Kristalle, an diesen Zentren in einem metastabilen Zustand "getrappt".

2) Das Defektelektron wird in einem Anionenorbital neben dem auf Kationenplatz substituierten Akzeptor lokalisiert: Der Ladungszustand des gesamten Zentrums $\left[(Me^{+})(O^{-})\right]^{x}$ ist der eines neutralen Akzeptors $\left[Me\right]^{o}$.

3) Dieser metastabile Zustand wird als Grundzustand des thc bezeichnet. Die Elektronenkonfiguration des Anions ist $2s^2\ 2p^5$; infolge des ungepaarten 2p-Elektrons ist das Zentrum paramagnetisch (s.Abschn.III).

4) Rekombinationsprozesse der Defektelektronen mit Elektronen aus s-artigen Leitungsbandzuständen sind paritätserlaubt: an den thc wird eine charakteristische Störstellenlumineszenz beobachtet (s.Abschn.IV).

5) Der Grundzustand dieses neutralen Akzeptors liegt in einem Energiebereich von 0.5 bis 0.7 eV über dem Valenzband.

6) In vielen Fällen kann das Defektelektron durch thermische Anregung bei Temperaturen zwischen 150 K und 250 K in das Valenzband dissoziiert werden.

Da in allen der hier untersuchten Oxiden das Valenzband aus den 2p Zuständen der Sauerstoff-Anionen gebildet wird, bedeuten Punkt 1 bis 3, daß sich das Defektelektron in einem durch die Störstelle modifizierten Valenzbandzustand befindet. Würde man den Grundzustand des getrappten Loches als einen Akzeptorzustand im Bilde der EMA beschreiben, so sieht man aus den beiden in Tab.6 angegebenen Beispielen, daß dieses Modell Energien ergeben würde, welche um fast eine Größenordnung zu klein sind. Die räumliche Ausdehnung der Loch-Wellenfunktion würde sich außerdem über etwa 10 Gitterkonstanten erstrecken, im Gegensatz zu Punkt 2. Es ist demnach zu erwarten, daß die Eigenschaften der thc besser im Bild der räumlich lokalisierten, "tiefen" Störstellen zu beschreiben sind. In den folgenden Abschnitten

sollen nun die experimentellen Ergebnisse geschildert werden, die zu dieser Einordnung der trapped hole Zentren führen und die speziellen Eigenschaften dieser Klasse von Störstellen deutlich machen.

Tabelle 6 : Vergleich der experimentell ermittelten Energien der Grundzustände der thc mit den Werten aus der EMA (Index o) :

Verbindung	ε	m_h^*	E_o(eV)	E_{exp}(eV)	r_o(Å)
ZnO	8.2	0.37	0.08	0.70	22
SnO_2	9	0.3	0.05	0.60	30

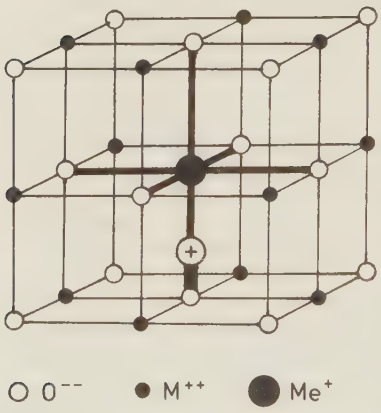
(E_{exp} für ZnO:Li und SnO_2:Al Zentren nach [17,18])

III. ESR Untersuchungen am elektronischen Grundzustand der trapped hole Zentren

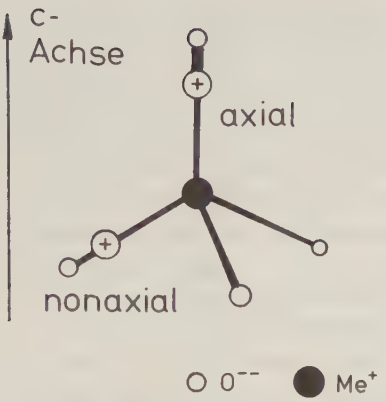
III a) Feinstruktur und räumliche Konfiguration der Zentren.

Der Grundzustand der thc läßt sich in erster Näherung im Rahmen der Kristallfeldnäherung beschreiben. Das Kristallfeld besitzt in allen Fällen axiale Symmetrie, bei einigen Zentren tritt eine zusätzliche orthorhombische Verzerrung auf. Die Lage der Vorzugsrichtung bezüglich der kristallographischen Achsen wird durch die gegenseitigen Positionen von Störstellenion und demjenigen Anion bestimmt, an dem das Defektelektron getrappt ist. Für die einzelnen Kristallsysteme ergeben sich daraus folgende Fälle:

1) Kubische Kristallsymmetrie: Unter diese Klasse fallen die thc der Erdalkali-Oxide (eao) mit Ausnahme von BeO. In den kubischen Kristallen vom NaCl-Typ ist sowohl für die Anionen- als auch für die Kationenplätze die Nahordnung diejenige eines Oktaeders mit der Symmetrie der Punktgruppe O_h. Die Zentrensymmetrie wird nach Einfang eines Loches an einem der vier äquivalenten Anionenplätze, welche ein Kation umgeben, erniedrigt zu derjenigen der Punktgruppe C_{4v} infolge der Verzerrung der lokalen Umgebung des thc. Die Zentrenachse wird jeweils durch die Lage des getrappten Loches bezüglich des Kationenplatzes bestimmt.

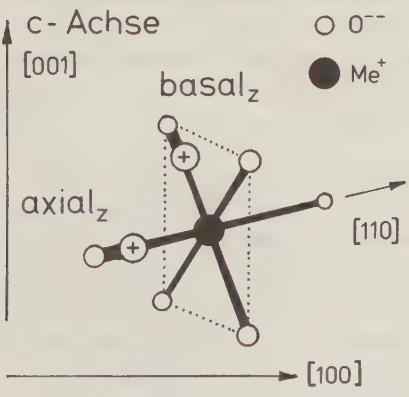


2) Wurtzit-Strukturen: Unter diese Klasse fallen die thc in ZnO, BeO und hexagonalem ZnS. Diese Kristallstrukturen besitzen eine sechszählige Achse; von den vier Nachbarn eines Anionen- oder Kationenplatzes liegt jeweils einer in Richtung dieser Achse. Diejenigen thc, deren Zentrenachse mit der kristallographischen c-Achse zusammenfällt, werden als axiale Zentren bezeichnet,



ihre Punktsymmetrie ist die der Punktgruppe C_{3v}. Die Symmetrie der drei nichtaxialen Zentren ist durch die kristallographische Vorzugsrichtung erniedrigt zu derjenigen der Punktgruppe C_{2v} (s. obige Skizze). Im ungestörten Gitter sind die 3 nichtaxialen Zentren symmetrienetartet. Der gegenseitige Abstand von Anionen und Kationen ist jedoch im Falle des ZnO in der axialen Konfiguration des ungestörten Gitters nur um 1% gegenüber der nichtaxialen Konfiguration verkleinert, im Falle des BeO um etwa 1% vergrößert, so daß auch die Umgebung der nichtaxialen Zentren in guter Näherung als trigonal bezeichnet werden kann, entsprechend der Symmetrie der Punktgruppe C_{3v}.

3) Rutil-Strukturen: Unter diese Klasse fallen die thc in SnO_2, GeO_2, TiO_2. Diese Kristallstruktur besitzt eine vierzählige Achse; die Symmetrie eines Kationenplatzes ist die der Punktgruppe D_{4h}. Die Kationenplätze sind in Form eines teragonal verzerrten Oktaeders von Anionen umgeben. Die durch die oktaedrische Achse definierte Zentrenrichtung liegt in der kristallographischen (001) Ebene; sie fällt mit der [110] Richtung zusammen. Die

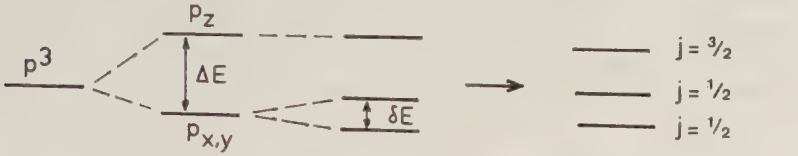


Anionenplätze werden bezüglich dieser oktaedrischen Achse klassifiziert in axiale und "basale" Plätze. Um in den uniaxialen Kristallen eine Mehrdeutigkeit der Nomenklatur zu vermeiden, wird im folgenden die Bezeichnung "axial" resp. "nichtaxial" stets mit dem Index Z versehen, wenn auf die lokale Zentren-

achse Bezug genommen wird. Die von vier Sauerstoffionen definierten Basisfläche des Oktaeders ist in Richtung der c-Achse um 23% elongiert, so daß die in $[1\bar{1}0]$ Richtung liegenden Anionenpaare einen geringeren gegenseitigen Abstand aufweisen als die in der $[001]$ Richtung und die Zentrenachse in $[110]$ Richtung nur noch eine zweizählige Achse ist. Die Punktsymmetrie der Kationenplätze ist somit die der Punktgruppe D_{2h}. Die Anionenplätze sind jeweils in der $(1\bar{1}0)$ Ebene in einer trigonalplanaren Umgebung von Kationen umgeben , wobei deren Abstände bis auf 0.3% gleich sind. Die an den Ecken der Elementarzelle liegenden Kationen (Fig.7) erscheinen jedoch unter einem Winkel von nur 102°, so daß die Umgebung der Anionenplätze in Richtung des in der Mitte der Elementarzelle liegenden Kations verzerrt ist. Die Symmetrie der Anionenplätze ist daher auf die der Punktgruppe C_{2v} reduziert, wobei die zweizählige Achse mit der Oktaederachse (der $[110]$ Richtung) zusammenfällt. Eine Besonderheit des Rutilgitters besteht darin, daß in aufeinanderfolgenden Atomlagen in Richtung der c-Achse die beschriebenen Zentren jeweils um den Winkel $\pi/2$ um die $[001]$ Richtung gegeneinander gedreht sind. Die oktaedrischen Achsen fallen deshalb in den aufeinanderfolgenden Ebenen abwechselnd mit den $[110]$ und den $[1\bar{1}0]$ Richtungen zusammen. Die Zentrenachsen erscheinen bezüglich einer externen, in der (001) Ebene liegenden vektoriellen Störung im Scharmittel jeweils zur Hälfte unter dem Winkel α und unter dem Winkel $\alpha + \pi/2$.

Für die Diskussion der paramagnetischen Eigenschaften der thc ist es in allen Fällen ausreichend, in erster Näherung nur den Einfluß eines axialen$_z$ Kristallfeldes zu berücksichtigen. Die paramagnetischen Eigenschaften von Sauerstoffionen der Konfiguration $2p^5$ lassen sich im axialen Kristallfeld durch einen Spin-Hamiltonian mit dem effektiven Spin S = 1/2 beschreiben, da im axialen Feld die Energie der p_z (l = 0) Zustände um ΔE gegenüber derjenigen der p_x, p_y (l = $\pm$ 1) Zustände angehoben ist. Das Doublett der p_x, p_y Zustände wird unter dem Einfluß einer orthorhombischen Verzerrung oder Spin-Bahn Kopplung weiter um den Betrag δE aufgespalten. Die Spin-Bahn Kopplung hat außerdem eine Mischung der p_z und $p_{x,y}$ Zustände zur Folge, wo-

durch zunächst eine Reduktion der Energie-Aufspaltung ΔE eintritt und bei genügend starker Spin-Bahn-Kopplung schließlich eine Quantisierung nach den Werten des Gesamtdrehimpulses j erforderlich wird.
In der folgenden Skizze sind schematisch die Einflüsse dieser Störterme auf atomare p-Zustände angegeben:



freies Ion — axiales Feld — orthorhomb.F. — (starke) Spin-Bahn Koppelung

Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen lautet der Hamiltonoperator in einem äußeren Magnetfeld

$$\mathcal{H} = W_{el} + V_c + \lambda \underline{L}\underline{S} + \mu_B (\underline{L} + 2\underline{S})\underline{H} \qquad (16)$$

V_c = Potential des Kristallfeldes
λ = Spin-Bahn Kopplungskonstante
W_{el} = elektron. Energie des Grundzustandes

Daraus ergibt sich für die Energie der Zeeman Niveaus (17):

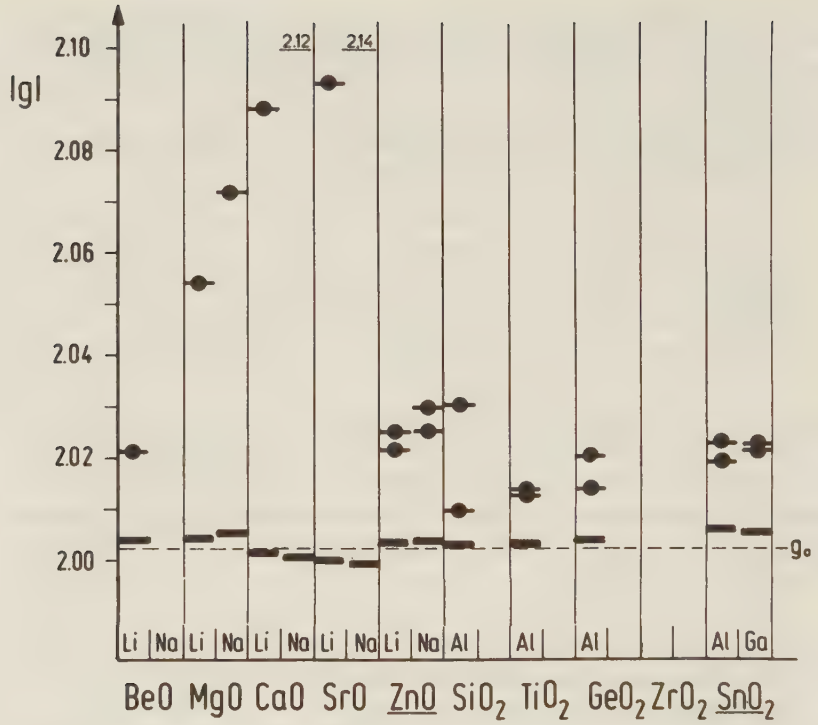
$$E = E_o + 2\mu_B(\delta_{ij} - \lambda\Delta_{ij})S_iH_j - \lambda^2\Delta_{ij}S_iS_j - \mu_B^2\Delta_{ij}H_iH_j \qquad (17)$$

$$\Delta_{ij} = \sum_n {}^1\!/\!_{\Delta E_{no}} \langle 0|L_i|n\rangle\langle n|L_i|0\rangle$$

Als experimentell zugängliche Größe erhält man daraus für den Wert des g-Faktors: $(h\nu_{ESR} = \mu_B \underline{\underline{g}}\,\underline{H})$

$$g_{ij} = 2.00232 \cdot (\delta_{ij} - \lambda\Delta_{ij}) \qquad (18)$$

Das ergibt bezüglich der Orientierung des äußeren Magnetfeldes parallel beziehungsweise senkrecht zur Richtung des Kristallfeldes.



Figur 4 : Numerische Werte der g - Tensor Kompnenten im Hauptachsensystem der thc in II(IV) - VI Oxidhalbleitern. ▬ = $g_{\parallel}$ resp. g_z
● = $g_{\perp}$ resp. g_x , g_y

$$g_{\parallel} = g_o = 2.00232 \tag{19}$$

$$g_{\perp} = g_o - 2\lambda/\Delta E \quad > g_o \quad \text{für } \lambda < 0 \tag{20}$$

Terme von zweiter Ordnung in λ sind dabei vernachlässigt, sie würden eine Abweichung des Wertes von $g_{\parallel}$ von dem des freien Elektrons bewirken (ebenso natürlich eine weitere Änderung von $g_{\perp}$). Für ein fehlendes Elektron in einer abgeschlossenen Elektronenschale hat λ negatives Vorzeichen, so daß der experimentelle Wert von $g_{\perp}$ größer als g_o, der g-Faktor des freien Elektrons sein sollte. (Fig.4).

Die daraus erhaltenen Werte von ΔE und δE, berechnet mit der SO-Kopplungskonstanten λ des O^- Ions von 0.018 eV [24] sind in Tabelle 9 angegeben. Aus Fig.4 geht hervor, daß in allen Fällen bei Orientierung des externen Magnetfeldes parallel zu der lokalen Zentrenachse ein Wert von $g_{\parallel}$ gemessen wird, der bis auf Korrekturen zweiter Ordnung gleich dem des freien Elektrons ist. Die Feinstruktur der ESR Spektren der thc kann also in der angegebenen Näherung beschrieben werden; die Erklärung der Aufspaltung der Werte von $g_{\perp}$ im Fall der nicht-kubischen Oxide erfordert eine Diskussion der zusätzlichen orthorhombischen Verzerrung des lokalen Kristallfeldes.

III b) Hyperfeinstrukturterme durch Wechselwirkung mit Störstellenion und benachbarten Kationen.

Die Analyse der magnetischen Wechselwirkung paramagnetischer Ionen mit den Kernspins benachbarter Gitterbausteine ergibt eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Untersuchung der geometrischen Konfiguration der Störstelle. Durch diese Wechselwirkungen wird der Spin-Hamiltonoperator um die folgenden, etwa in der Reihenfolge ihrer Größenordnung angegebenen Terme erweitert:

$$\mathcal{H} = \mu_B \underline{\underline{S}}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{H} + \underline{I}\,\underline{\underline{A}}\,\underline{S} + \sum_{\nu} \underline{I}_{\nu}\,\underline{\underline{a}}_{\nu}\,\underline{S} + \underline{I}\,\underline{\underline{P}}\,\underline{I} + \underline{I}\,\underline{\underline{g}}_N\,\underline{H} \qquad (21)$$

$$\underbrace{\quad}_{1} \quad \underbrace{\quad}_{2} \quad \underbrace{\quad}_{3} \quad \underbrace{\quad}_{4} \quad \underbrace{\quad}_{5}$$

Diese einzelnen Terme sind:

1) Der in IIIa beschriebene elektron. Zeemanterm: Feinstrukturterm.
2) Die Wechselwirkung mit dem Kernspin I des paramagnetischen Störstellen-Ions: Hyperfeinstrukturen (ergibt $2I + 1$ Linien).
3) Die Wechselwirkung mit ν weiteren Ionen auf benachbarten Gitterplätzen: Super-Hyperfeinstrukturterm (shfs).
4) Effektive Kopplung des Kernspins durch ein Quadrupol-Moment des Kernes in einem Gradienten des elektrischen Feldes: Quadrupolterm.
5) Der nukleare Zeemanterm; dieser kann aufgrund seiner Kleinheit meistens vernachlässigt werden, bildet aber die Grundlage von NMR und ENDOR Untersuchungen.

Alle Akzeptorionen der hier beschriebenen thc haben einen von Null verschiedenen Kernspin (Tabelle 7); es ist also eine magnetische Wechselwirkung des getrappten Loches mit diesen Ionen zu erwarten. Da andererseits von den O^- Ionen nur das Isotop O^{17} mit einer Häufigkeit von 0.037 % einen von Null verschiedenen Kernspin besitzt, ist eine Hyperfeinwechselwirkung des Spins der Defektelektronen mit dem Kernspin der Anionen zu vernachlässigen. Es wird daher im folgenden die Wechselwirkung des getrappten Loches mit dem Kernspin des Störstellenions als Hyperfeinstruktur bezeichnet.

Diese Hyperfeinstruktur entsteht einmal durch magnetische Dipolwechselwirkung zwischen dem Spin des Defektelektrons und dem Kernspin und außerdem durch das Auftreten ungepaarter Spindichte am Kernort des Nachbarions (Fermi - Kontakt - Wechselwikung). Daraus ergibt sich im Hauptachsensystem für die Komponenten des Hyperfeinstrukturtensors A:

$$\begin{aligned} A_z &= a + 2b \\ A_x &= a - b + e \\ A_y &= a - b - e \end{aligned} \qquad (22)$$

Dabei stellen a den isotropen Fermi-Kontakt - Term, b und e den Dipol - Term der Hyperfeinstruktur dar:

$$a = \left\{ [\psi\uparrow(M^+)]^2 - [\psi\downarrow(M^+)]^2 \right\} \cdot {}^{8\pi}/_{3}\ \mu_e \mu_N \qquad (23)$$

$$b = \mu_e \mu_N \left\langle \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2\,l^3} \right\rangle = \mu_e \mu_N \left({}^{1}/_{l^3} - {}^{6}/_{5} \langle \varrho^2 \rangle / l^5 \right) \qquad (24)$$

$$e = \mu_e \mu_N \cdot {}^{3}/_{5} \langle \varrho^2 \rangle / l^5 \qquad (25)$$

(Die eckigen Klammern deuten an, daß in geeigneter Weise über die räumliche Ausdehnung ϱ des Elektronenorbitals zu mitteln ist; l bezeichnet den Abstand von Anionen- und Kationenplatz, entsprechend dem Abstand $M^+ - O^-$)

Die Analyse der hfs erlaubt im wesentlichen zwei Aussagen:

1) Aus der Größe von b erhält man nach (24) den Abstand r des Ladungsschwerpunktes des ungepaarten Elektrons vom Kern des

Tabelle 7 : Magnetische Eigenschaften der Kerne von Störstellenionen verschiedener Trapped Hole Zentren (aus [16])

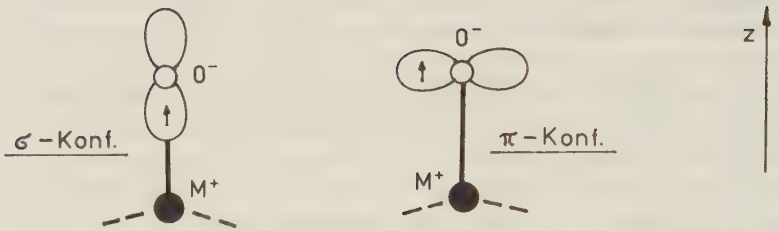
Kern	Kernspin	magnet.Moment	Häufigkeit(%)	Quadrupolmoment
Li^7	3/2	3.256	92.58	3.0 10^{-2}
Li^6	1	0.822	7.42	6.9 10^{-4}
Na^{23}	3/2	2.2161	100.00	1.4 10^{-1}
K^{39}	3/2	0.391	93.10	1.1 10^{-1}
K^{41}	3/2	0.215	6.88	---
Al^{27}	5/2	3.639	100.00	1.5 10^{-1}
Ga^{69}	3/2	2.011	60.40	1.8 10^{-1}
Ga^{71}	3/2	2.555	39.60	1.1 10^{-1}
In^{115}	9/2	5.508	95.72	1.16 10^{-1}
In^{113}	9/2	5.496	4.28	1.14 10^{-1}
Cu^{63}	3/2	2.221	69.06	-1.6 10^{-1}
Cu^{65}	3/2	2.379	30.91	-1.5 10^{-1}

(atomare Einheiten)

Störatoms. Im Falle der thc läßt sich daraus eine Änderung des Abstandes des Defektelektronen-Orbitals zum Störstellenion, bedingt durch eine räumliche Relaxation des Zentrums nach Einfang des Defektelektrons nachweisen.

2) Die Richtungsabhängigkeit von b ergibt die Position des Störstellenions bezüglich des Orbitals des getrappten Loches. Im Falle der trapped Hole Zentren kann damit unterschieden werden, ob das Loch in einem σ - beziehungsweise π - Orbital bezüglich der Zentrenachse lokalisiert ist. Die sich daraus ergebenen möglichen Zentrenkonfigurationen sind in Figur 5 skizziert.

In einer ausführlicheren Analyse läßt das relative Vorzeichen von a und b darüberhinaus Rückschlüsse auf den Mechanismus der isotropen hfs-Wechselwirkung zu [19] .



Figur 5 : Mögliche Zentrenkonfigurationen von Trapped Hole Zentren, entsprechend der Lokalisierung des ungepaarten p-Elektrons (↑) in verschiedenen Orbitalen eines Anions bezüglich der Zentrenachse z.

III c) Diskussion der experimentell ermittelten Parameter der thc.

In Tab.8a,b sind numerische Werte der verschiedenen ESR Paramter angegeben. In Tabelle 9 sind außerdem die Konfigurationen der Orbitale der getrappten Defektelektronen bezüglich der Zentrenachse und der Lage dieser Achse im Kristallgitter angegeben. Daraus ergibt sich zusammenfassend:

1) Alle bisher untersuchten thc in kubischen Kristallen und Wurtzit-Gittern haben σ-Konfiguration, während alle thc in Rutilstrukturen π-Konfiguration zeigen.
2) Der mittlere Wert der Kristallfeldaufspaltung ΔE ist charakteristisch für die verschiedenen Kristallstrukturen und relativ unabhängig von dem speziellen Störstellenion.

Punkt 1 wird verständlich, wenn man die Richtung der lokalen elektrischen Feldstärke im Bereich der Störstelle untersucht (unter Vernachlässigung des Einflusses der SO-Kopplung). Dieses Feld wird im Falle der tetraedrisch koordinierten Gitter durch eine erhebliche räumliche Verzerrung der Umgebung der thc nach Einfang der Defektelektronen verursacht. Eine quantitative Analyse von b ergibt, daß bei dieser Relaxation der Anionen-Akzeptorabstand vergrößert wird. Diese Abstandsänderung kann bis zu etwa 50% des Abstandes der Anionen- und

Ion:	SnO_2 Al^{3+}	SnO_2 Ga^{3+}	GeO_2 Al^{3+}	TiO_2 Al^{3+}	TiO_2 $(Al)_2^{5+}$	ZnO Li^+_{ax}	ZnO Li^+_{nax}	ZnO Na^+_{ax}	ZnO Na^+_{nax}	BeO Li^+_{ax}	BeO Li^+_{nax}
g_x	2.0229	2.0217	2.0202	2.0192	2.0197	2.0253	2.0223	2.0315	2.0250	2.0207	2.0224
g_y	2.0196	2.0228	2.0143	2.0261	2.0189	"	2.0245	"	2.0309	"	2.0231
g_z	2.0059	2.0049	2.0040	2.0034	2.0030	2.0028	2.0040	2.0029	2.0036	2.0023	2.0023
ΔE / eV	1.70	1.61	2.23	1.63	1.89	1.39	1.52	1.10	1.27	1.74	1.57
δE / eV	0.30	0.09	0.88	0.55	0.09	----	0.16	----	0.29	----	0.05
$A_{x'}$ / MHz	7.76	21.28	13.50	16.93	15.32	5.12	5.10	4.49	4.57	9.50	----
$A_{y'}$ / MHz	10.57	20.07	10.70	14.09	14.36	"	"	"	4.04	"	
$A_{z'}$ / MHz	10.67	20.99	13.52	16.80	15.92	0.61	0.81	8.10	11.64	1.37	----
$A_{x'}$ / 10^{-4} cm^{-1}	2.59	7.10	4.50	5.65	5.11	1.71	1.70	1.50	1.52	3.17	----
$A_{y'}$ / 10^{-4} cm^{-1}	3.53	6.69	3.57	4.70	4.79	"	"	"	1.35	"	----
$A_{z'}$ / 10^{-4} cm^{-1}	3.56	7.00	4.51	5.36	5.31	0.20	0.27	2.70	3.88	0.46	----
a / 10^{-4} cm^{-1}	-3.23	-6.93	-4,19	-5.24	-5.07	-1.21	-1.22	1.90	2.25	-5.19	
b / 10^{-4} cm^{-1}	0.32	0.12	0.31	0.27	0.14	0.50	0.48	0.40	0.82	0.90	
e / 10^{-4} cm^{-1}	0.015	0.05		0.15	0.10				0.09		
Lit.:	(18)	(18)	(31)	(30)	(30)	(23)	(23)	(25)	(25)	(27)	(27)

Tabelle 8a : ESR - Parameter der bisher untersuchten Trapped Hole Zentren in Oxiden mit Rutil - und Wurtzit - Struktur.

Ion:		MgO Li^+	MgO Na^+	CaO Li^+	CaO Na^+	CaO K^+	SrO Li^+	SrO Na^+	SrO K^+
$g_\perp$		2.0545	2.0725	2.0819	2.1227	2.0962	2.0934	2.1454	2.1356
$g_\parallel$		2.0049	2.0057	2.0020	2.0003	2.0006	2.0003	1.9955	1.9966
ΔE	eV	0.16	0.46	0.40	0.27	0.34	0.35	0.22	0.24
$A_\perp$	MHz	-6.912	-11.259	-3.864	-11.135	0	-2.103	-8.391	0
$A_\parallel$	MHz	0.087	3.024	0.161	-5.390	8.99	0.533	-5.115	3.39
$A_\perp$	$10^{-4}\,cm^{-1}$	-2.13	-3.76	-1.29	-3.71	0	-0.70	-2.80	0
$A_\parallel$	$10^{-4}\,cm^{-1}$	0.03	1.01	0.05	-1.80	2.99	0.18	-1.71	1.13
a	$10^{-4}\,cm^{-1}$	-1.53	-2.17	-0.84	-3.07	(-2.0)*	-0.41	-2.43	(-0.75)*
b	$10^{-4}\,cm^{-1}$	0.78	1.59	0.45	0.64	(1.0)	0.29	0.36	(0.37)
Lit.:		(20)	(20)	(20)	(20)	(21)	(20)	(20) (22)	(21)

Tabelle 8b : ESR - Parameter der bisher untersuchten Trapped Hole Zentren in Erdalkalioxiden mit NaCl-Struktur.
* geklammerte Werte für π Konfiguration; siehe Text.

Tabelle 9 : Zentrenkonfiguration und Mittelwerte der Kristallfeldaufspaltung ΔE; δE für thc in verschiedenen Kristallstrukturen.

Gitter-symmetrie	Zentrum	π	σ	axial	nicht-axial	$\langle \Delta E \rangle$ (eV)	$\langle \delta E \rangle$ (eV)
Kubisch	MgO : Li		*			0.36	
	CaO : Li		*				
	SrO : Li		*				
	MgO : Na		*				
	CaO : Na		*				
	SrO : Na		*				
	CaO : K	(*)	*				
	SrO : K	(*)	*				
Wurtzit	ZnO : Li		*	*		1.46	0.17
	ZnO : Na		*		*		
	BeO : Li		*	*			
Rutil	SnO_2 : Al	*		*		1.81	0.38
	SnO_2 : Ga	*			*		
	GeO_2 : Al	*			*		
	TiO_2 : Al	*			*		
	TiO_2 : Al_2	*			*		

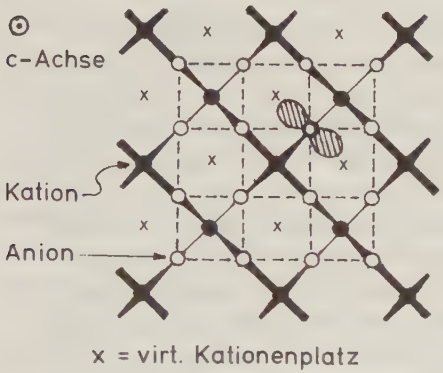
(Literatur siehe Tab. 8 a,b)

Kationenplätze im ungestörten Gitter betragen. Sie wird verursacht durch die verringerte Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden einfach geladenen Partnern des (insgesamt neutralen) $[Me^+]^- [O^-]^+$ Zentrums in der Umgebung der 2-fach geladenen Gitterbausteine. Im Falle der thc in Wurtzit Strukturen sind die Störstellenionen der thc in tetraedrischer Koordination von Sauerstoffionen umgeben, in Richtung der Zentrenachse liegt aber jenseits des Me^+ Ions jeweils eine Lücke des Wurtzitgitters. Die Richtung des axialen Zentrums weist in die Richtung der Tetraederlücke, die der nichtaxialen Zentren in die der Oktaederlücke des Wurtzitgitters; dasselbe gilt auch für die Umgebung der Anionen. Es ist daher nicht erstaunlich, daß für die Wurtzitstrukturen eine sehr starke Änderung des Me^+- O^- Abstandes beobachtet wird. Infolge dieser lokalen Verzerrung sind Einflüsse der uniaxialen Struktur des ungestörten Gitters auf das lokale Kristallfeld erst in zweiter Näherung zu berücksichtigen. Das Defektelektron wird deshalb in einem

p_z-Orbital (l = 0) gefunden, dessen Quantisierungsrichtung durch die Zentrenachse festgelegt ist: die thc in den tetraedrisch koordinierten Gittern liegen daher in σ-Konfiguration vor.

Im Falle der oktaedrisch koordinierten thc in den Erdalkalioxiden wird ebenfalls eine Vergrößerung des $[Me^+]^- \text{---} [O^-]^+$ Abstandes beobachtet. Hier wird die räumliche Relaxation des Metallions erst begrenzt durch den "Käfig" der umgebenden Anionen. Wie in [20] gezeigt wird, ist in den eao deshalb der aus Gl.(24) berechnete Wert des $[O^-]$-Kationenabstandes proportional den Gitterkonstanten dieser Verbindungen. Da andererseits die Größe des lokalen Kristallfeldes durch die räumliche Relaxation bestimmt wird, wächst nach Gl.(20) auch der Wert von $g_\perp$ mit dieser Verzerrung. Das dadurch bedingte systematische Ansteigen von $g_\perp$ in der Reihe der eao mit zunehmender Gitterkonstante ist in Fig.4 deutlich zu sehen. Interessant sind in diesem Zusammenhang die thc MgO:Na und CaO:K, SrO:K, da bei diesen Zentren der Ionenradius der Störstelle größer ist als der des ersetzten Kations. Das sollte eine starke Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen der Störstelle mit denen der umgebenden Sauerstoffionen zur Folge haben. In der Tat unterscheiden sich die hfs Parameter dieser Zentren von denen der übrigen eao - thc; insbesondere wird im Falle der K-Störstellen in [21] postuliert, daß a und b von gleichem Vorzeichen und fast gleicher Größe sein sollten. Eine Bestätigung dieser Annahme wäre durch ENDOR Messungen möglich, die an diesen Zentren aber, wahrscheinlich bedingt durch die geringe Zentrenkonzentration, nicht durchgeführt wurden. Es scheint daher die Möglichkeit nicht völlig auszuschließen zu sein, daß das $[K]^0$ Zentrum im Gegensatz zu den anderen thc in der π-Konfiguration vorliegt. Wenn man annimmt, daß durch die Hybridisierung der Wellenfunktionen (der K - 3d Zustand liegt den K - 3p Zuständen energetisch sicher näher als den Na - 2p Zuständen!) hier eine π Konfiguration vorliegt, erhält man die in Tab.8b geklammert angegebenen Werte von a und b, die von ähnlicher Größenordnung wie die der übrigen thc sind.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse in den Kristallsystemen mit Rutilstruktur. Wie die nachstehende Skizze zeigt, findet man bei diesen Kristallen bei Projektion der Bindungsrichtungen auf die (001) Ebene ein System von "Kanälen" mit quadratischem Querschnitt. Diese Anordnung entsteht durch die oktaedrische Anionen-Umgebung eines virtuellen Kationenplatzes, welcher jedoch nicht besetzt ist (daraus resultiert letzlich die stöchiometrische Zusammensetzung MeO_2 der Rutil-Strukturen).



Es ist plausibel, an diesen virtuellen Kationenplätzen eine negative Ladungsdichte anzunehmen. Diese Ladungsdichte erzeugt ein starkes Kristallfeld, in dem das Lochorbital des O^- Ions ausgerichtet wird. Aus der geometrischen Anordnung der Ionen in der Elementarzelle wird sofort klar, daß die thc bezüglich der Zentrenachse dann in der π Konfiguration vorliegen müssen. Tatsächlich wurde bisher in den Rutilgittern nur diese π Konfiguration beobachtet. Räumliche Relaxationsprozesse an den Zentren spielen hier nur eine untergeordnete Rolle.

Punkt 2 der zu Anfang dieses Kapitels gegebenen Übersicht, nämlich die Abhängigkeit des Kristallfeldparameters ΔE im wesentlichen nur von der Kristallstruktur, wird nun im Rahmen der eben angegebenen Eigenschaften der verschiedenen Kristallstrukturen ebenfalls verständlich. Die Aufspaltung der p-Zustände wird bei den kubischen und Wurtzit-Gittern durch das mit der Relaxation der Zentren verbundene Feld, im Falle der Rutil-Gitter durch das am Anionenort wirksame Kristallfeld bestimmt. Daher sind die in Tabelle 9 angegebenen Mittelwerte von ΔE eher spezifisch für die Kristallstruktur als für die chemische Natur der Störstellenionen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei einigen Zentren mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einer Hybridisierung der elektroni-

schen Zustände der Zentren zu rechnen ist. Es ist daher Vorsicht geboten bei der Interpretation dieser Kristallfeld-Aufspaltung um ΔE; δE als einer Aufspaltung zwischen reinen p_z und $p_{x,y}$ Zuständen. Insbesondere sind Effekte dieser Hybridisierung bei der noch zu besprechenden Diskussion optischer Übergänge zwischen diesen Zuständen zu beachten.

III d) Die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit dem Störstellenion.

Während die Analyse des Dipolterms b der hfs unmittelbar zu einem Verständnis der Konfiguration der Lochorbitale der thc führte, ist eine Analyse des isotropen Anteils a erheblich schwieriger. Bei den thc der eao wurde durch ENDOR Untersuchungen festgestellt, daß mit Ausnahme des CaO:Li Zentrums (und evtl. der K-Zentren) die Vorzeichen des isotropen und Dipol-Terms der hfs verschieden sein müssen [22]. Dasselbe wird bei den Li^{o} Zentren in den Wurtzit-Kristallen ZnO und BeO gefunden [23]. Nach Gl.(23) beruht der isotrope Anteil a der hfs auf der Wechselwirkung des Kernspins mit der ungepaarten Spindichte am Kernort. Diese kann demnach bei den eao und den Wurtzitstrukturen für verschiedene Störstellenionen positive oder negative Werte annehmen; das heißt, daß die effektive Spindichte am Ort des Akzeptorions parallel oder antiparallel zu derjenigen des ungepaarten Elektrons am O^{-} Ion gerichtet ist.

Die Mechanismen zur Erzeugung dieser Spindichte sind im wesentlichen:

1) Austauschwechselwirkung mit Elektronen in abgeschlossenen Schalen [101].
2) Direkter Überlapp der Wellenfunktionen.
3) Indirekter Überlapp unter Beteiligung der umgebenden O^{--} Anionen.
4) Mischung der elektronischen Zustände durch kovalente Bindungsanteile.

Daraus wird zumindest klar, warum die theoretische Analyse des Terms a relativ schwierig ist: Jeder der obigen Mechanismen würde zur Berechnung numerischer Werte eine genaue Kenntnis

der beteiligten Wellenfunktionen erfordern. Eine negative Spindichte am Kernort des Störstellenions, bezogen auf die Orientierung des ungepaarten Elektrons des benachbarten $[O^-]^+$ Anions scheint im Falle der $[Li]^O$-Zentren durch die Austauschwechselwirkung erklärbar. Diese stellt eine effektiv anziehende Wechselwirkung zwischen gleichgerichteten Spins dar. Die Elektronendichte desjenigen 1s-Elektrons des Li^+ Ions, dessen Spin parallel dem des ungepaarten 2p-Elektrons des O^- Ions gerichtet ist, wird also in Richtung des O^- Ions delokalisiert, wodurch ein Überwiegen der Elektronendichte mit antiparalleler Spinstellung am Ort des Li-Kernes resultiert. In [19,23] wird aber gezeigt, daß im Falle der tetraedrisch koordinierten Zentren ein erheblicher Beitrag des Überlapps der Wellenfunktionen der $[Me^+]^-$ und $[O^-]^+$- Ionen zu berücksichtigen ist. Dieser Mechanismus ist außerdem auszudehnen auf die nicht-paramagnetischen O^{--}- Anionen-Nachbarn der Störstelle. Erst durch eine Berücksichtigung dieses direkten und indirekten Überlapps, zusammen mit der Austausch-Polarisation des Kernes des Störstellenions erhält man Werte des negativen Kontakt-Wechselwirkungs-Terms a, welche mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sind [19] .

Diese Abschätzungen komplizieren sich naturgemäß gegenüber dem Fall des $Li^+(1s^2)$ Ions, wenn bei Störstellenionen mit mehreren Rumpfelektronen zusätzlich die Hyperfein-Wechselwirkungen innerhalb des Ionenrumpfes zu berücksichtigen sind. An den thc an $[Na^+]$ - Störstellen wird daher zwar in den eao ebenfalls eine negative Spindichte am Kernort festgestellt, nicht aber im ZnO. Das kann dadurch interpretiert werden, daß infolge der 2p Elektronen des Na-Ions ein stärkerer kovalenter Bindungsanteil des hier - im Gegensatz zu den eao - Na^O Zentren - tetraedrisch koordinierten Störstellenions zu berücksichtigen ist. Dadurch ist hier der Mechanismus 4 zu beachten, der im Falle der $[Li]^O$ Zentren vernachlässigt werden kann [23] . Dieser Einfluß kovalenter Bindung wird im Falle des ZnO:Na Zentrums auch durch die noch zu besprechenden Ergebnisse der optischen Untersuchungen bestätigt.

Bei den thc in Rutilstrukturen ist eine Abschätzung des isotropen Anteils der hfs für die $[Al]^O$ Zentren möglich, wenn der

Überlapp der Wellenfunktionen des Al-Ions mit denen des Sauerstoffions bekannt ist. Die entsprechenden Überlappintegrale können aus einer Untersuchung Hyperfeinwechselwirkung in $Fe:LaAlO_3$ abgeschätzt werden [26] . Dort tritt ein Transfer ungepaarter Spindichte zwischen den Kationen des Komplexes $Fe^{3+} — O^{2-} — Al^{3+}$ auf. Die Überlappintegrale zwischen Al- und Sauerstofforbitalen werden angegeben zu:

$$\begin{aligned} A_\sigma &= A_{2s} \cdot const \cdot |\langle Al^{3+} 2s | O^{2-} p_\sigma \rangle|^2 = 3\ MHz \\ A_\pi &= A_{2p} \cdot const \cdot |\langle Al^{3+} 2p_\pi | O^{2-} p_\pi \rangle|^2 = 0.75\ MHz \\ A_{exp} &= 3.6\text{-}5.4\ MHz \text{ für the in Rutil-Strukturen} \end{aligned} \qquad (23)$$

Infolge der π-Konfiguration der the sind in Rutilstrukturen die experimentellen Werte der Al^O-Zentren mit den Werten von A_π zu vergleichen. Daraus geht hervor, daß die experimentellen Werte fast um eine Größenordnung über den aus der Abschätzung erhaltenen liegen. Aufgrund der elektronischen Struktur dieser dieser Zentren sollte ein erheblicher Anteil covalenter Bindung und damit der Einfluß von Mechanismus 2 nicht auftreten. Es scheint jedoch möglich, daß Mechanismus 3 des indirekten Überlapps auch hier eine wesentliche Rolle spielt, da der Ionenradius von Al^{3+} fast 25% kleiner als der des Li^+-Ions ist. Wie in [19] gezeigt wurde, wird in solchen Fällen kleiner Störstellenionen der indirekte Überlapp über die Wellenfunktionen der umgebenden Anionen begünstigt. Eine quantitative Abschätzung der Beiträge der verschiedenen Mechanismen zur isotropen hfs ist aber aufgrund der bisher bekannten Informationen über die Struktur dieser Zentren noch nicht möglich.

III e) Diskussion des Einflusses der Symmetrie des Kristallgitters auf die Konfiguration der trapped hole Zentren.

Während bei den kubischen eao die sechs möglichen Anionenplätze der oktaedrischen Umgebung eines Kationenplatzes bezüglich ihrer Lage äquivalent sind, ist das bei den Wurtzit- und Rutilstrukturen nicht mehr für alle Anion-Kation-Bindungsrichtungen der Fall. Die räumliche Anordnung der möglichen verschiedenen Konfigurationen von the wurde bereits in Abschn.III a angegeben.

Eine dieser möglichen räumlichen Konfigurationen, in denen ein Defektelektron in der Umgebung eines Akzeptorzentrums getrappt ist, kann durch folgende Effekte energetisch bevorzugt werden.

1) Durch den Einfluß des Kristallfeldes, wodurch im Falle der uniaxialen Kristalle eine Vorzugsrichtung des Kristallfeldes in der Umgebung eines Kationenplatzes des ungestörten Gitters hervorgerufen wird.
2) Durch den Einfluß der Symmetrie der elektronischen Zustände des Störstellenions, sofern kovalente Bindungsanteile mit den benachbarten Gitterbausteinen vorliegen. Eine Vorzugsrichtung kann dadurch entstehen, daß bei einer bestimmten räumlichen Anordnung dieser Gitterplätze um die Störstelle der Überlapp der Wellenfunktionen maximal wird.
3) Durch Anisotropie der statischen oder dynamischen elastischen Eigenschaften des Gitters, welche die räumliche Relaxation der Zentren in einer bestimmten Richtung begünstigen.

Diese Einflüsse sollen nun an den Beispielen einiger trapped hole Zentren diskutiert werden.

III e1:Tetraedrische Koordination - Wurtzitgitter.

Bei den hier in Frage kommenden Oxiden ZnO und BeO ist die Umgebung eines Kationenplatzes nahezu die eines idealen Tetraeders. Im ZnO ist der Abstand des axialen Anions um etwa 1% von 1.98 Å auf 1.96 Å reduziert, im BeO ist er ebenfalls um etwa 1% von 1.645 Å auf 1.659 Å vergrößert [23,27] . In Tabelle 11 sind die bei tiefer Temperatur stabilen Positionen einiger thc mit den experimentell ermittelten Stabilisierungsenergien angegeben und mit den Werten vom thc an Kationenlücken in diesen Verbindungen verglichen. Ein Einfluß des Kristallgitters sollte besonders bei den Störstellen beobachtbar sein, deren Ionen nur s-Elektronen besitzen, bei denen also keine Bevorzugung einer bestimmten Ligandensymmetrie aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration gegeben ist. Das ist bei den $[Li]^{o}$ Zentren der Fall. Diese thc findet man in beiden Wirtsgittern ZnO und BeO in der axialen Position. Wie in [23] ausgeführt wird, überwiegt hier offenbar der in Punkt 1 genannte Einfluß des Kristallfeldes am Kationenort.

Tabelle 11 : Energiediff. zwischen verschiedenen Konfigurationen von thc in uniaxialen Gittern.

System	axial	nichtax.	E(meV)
ZnO : Li	*		15
BeO : Li	*		34
ZnO : Na		*	25
ZnO : V_k		*	20 x
BeO : V_k	*	(*)	$\lesssim$ 0.1

(Werte der V_k Zentren aus [27,28] ; der mit x bezeichnete Zahlenwert wurde [29] entnommen, nach [28] wird kein axiales Signal beobachtet)

Da in einem Punktladungsmodell die Größe dieses Potentials umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Gitterabstände, ist sogar die höhere Stabilisierungsenergie in BeO durch dessen kleinere Gitterkonstante erklärbar. [23].
Tabelle 11 zeigt, daß diese Erklärung im Falle der thc an Kationenlücken, also an Störstellen, die ebenfalls keine "inneren Symmetrieeigenschaften" aufweisen, nicht angewandt werden kann. Im ZnO ist die nichtaxiale Position stark bevorzugt, während im BeO selbst bei einer Kristalltemperatur von 1.5 K noch die ESR Signale beider Zentren beobachtet werden, woraus die in Tab.11 angegebene Abschätzung für ΔE resultiert. Hier scheint der in Punkt 3 angegebene Einfluß der Verzerrung der Umgebung der Störstelle zu überwiegen. Das ist wegen des Fehlens des Zentralions im "Käfig" der Anionen um die Lücke nicht unwahrscheinlich. Aus den elastischen Konstanten ist bekannt, daß das BeO-Gitter wesentlich steifer ist als das ZnO Gitter. Deshalb sollte diese Verzerrung beim BeO:V_k Zentrum ebenfalls geringer sein, resultierend in einer kleineren Stabilisierungsenergie des zugehörigen thc.

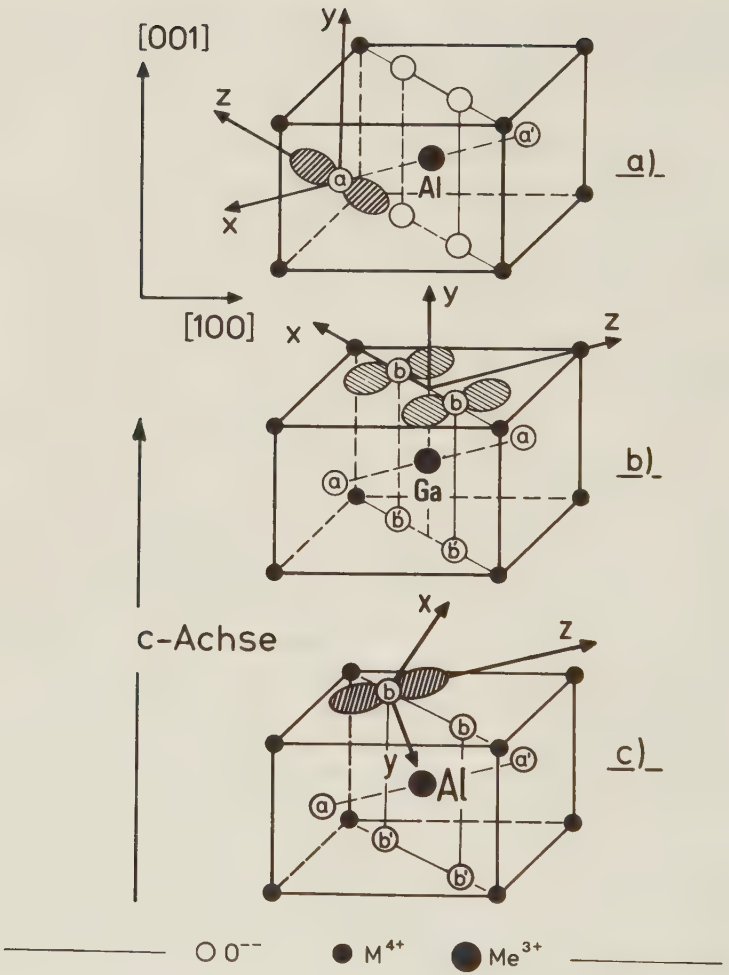
Im Fall der $[Na]^0$ Zentren kommen offenbar die in Punkt 2 und 3 genannten Einflüsse zur Geltung. Aus allen Eigenschaften des ZnO:Na Zentrums geht hervor, daß aufgrund der 2p Konfiguration des Störstellenions mit einem starken kovalenten Bindungsanteil zu rechnen ist. Der Grundzustand des Systems sollte dann durch den maximalen Überlapp der Wellenfunktionen des Störstellenions mit denen der umgebenden Anionen bestimmt sein. Aus der Analyse der ESR Spektren geht hervor, daß der $Na^+ \cdots O^-$ Abstand bei den axialen (bzgl. der c-Achse) Zentren mit 2.7 Å größer ist als bei den nichtaxialen Zentren, wo er 2.3 Å beträgt. Es ist anzu-

nehmen, daß durch den damit verbundenen größeren Überlapp der Wellenfunktionen der nichtaxialen Zentren die Stabilisierung dieser Konfiguration erreicht wird [25] .

III e2: Oktaedrische Koordination in Rutilstrukturen.

Ein Überblick über die in Rutilgittern beobachteten Zentrenkonfigurationen ist in Fig.7 gegeben. Die Diskussion der Einflüsse, welche zu diesen Zentrenkonfigurationen führen, ist jedoch im Rutilgitter erheblich schwieriger als in der Wurtzitstruktur, da hier keine der Bindungsrichtungen direkt durch die makroskopische Kristallsymmetrie bevorzugt wird. Dennoch sind die Eigenschaften der thc mindestens qualitativ erklärbar.

Im Falle der thc in SnO_2 fällt auf, daß das $[Al]^o$ Zentrum an axialer, das $[Ga]^o$ Zentrum an basaler Position beobachtet wird. (Die Nomenklatur ist hier jeweils auf das Zentrensystem bezogen, dessen Achse durch die nahezu oktaedrische Umgebung des Kations definiert ist und mit der kristallographischen $[1\bar{1}0]$ oder $[\bar{1}10]$ Richtung zusammenfällt.) Aus ESR Untersuchungen von Störstellen der Übergangsmetalle in SnO_2 ist bekannt, daß für die elektronischen Zustände dieser Zentren eine Hybridisierung mit den benachbarten Anionen zu berücksichtigen ist [32,33] . In einem rein ionischen Modell würden sich nämlich sehr unwahrscheinliche Werte der Kristallfeldparameter ergeben [33] . Nun besitzt das Ga^{3+} Ion gegenüber dem Al^{3+} Ion zusätzlich eine abgeschlossene 3d-Schale. Bei einer Zumischung eines Anteiles der $3d^9$—Konfiguration dieses Störstellen-ions ergibt sich aus dem Vergleich mit MO-Rechnungen für das $3d^1$ System des V^{4+}, daß das Defektelektron des $[Ga]^o$ Zentrums im wesentlichen in einem d_{xy} Orbital im oktaedrischen Koordinatensystem lokalisiert sein sollte. Dessen Elektronendichte ist aber in Richtung der basalen Anionennachbarn ausgerichtet [32]. Daher könnte durch Hybridisierung mit diesen d-Zuständen des Zentralions die basale$_z$ Position des Defektelektrons energetisch bevorzugt werden. Allerdings weist die Tatsache, daß bei diesen Zentren die in Fig.7b angegebene π -Konfiguration der Orbitale der thc beobachtet wird, darauf hin, daß eine p-d-Hybridisierung auch Anteile der übrigen Wellenfunktionen des T_{2g}-Tripletts der d-Zustände enthalten dürfte, da die beobachteten Defektelektronen-Zustände



Figur 7 : Räumliche Konfiguration verschiedener thc in der Elementarzelle von Oxidhalbleitern mit Rutilstruktur.

a.) $SnO_2 : Al^{3+}$ [18]

b.) $SnO_2 : Ga^{3+}$ [18]

c.) $TiO_2 : Al^{3+}$ [30] und $GeO_2 : Al^{3+}$ [31].

mit diesen unmittelbar zu π -Orbitalen hybridisiert werden können. Wenn man diese Erklärung für die Lokalisierung des $[Ga]^{o}$ Zentrums an basaler$_z$ Position in SnO_2 heranzieht, ist allerdings zu bedenken, daß im Falle der analogen trapped hole Zentren in GeO_2 und TiO_2 auch die $[Al]^{o}$ Zentren an basaler$_z$ Position gefunden werden. Eine befriedigende Erklärung hierfür kann auch aus einer Analyse der elastischen Eigenschaften der drei Rutilgitter [34-36] nicht sofort abgeleitet werden.

Für eine Erklärung der statischen Konfigurationen der thc in Rutilkristallen wäre daher wohl in jedem Fall einzeln eine detaillierte Berechnung der MO Zustände der Störstelle erforderlich.

Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Analyse der elastischen Eigenschaften den Unterschied in der Orientierung des Koordinatensystems der basalen$_z$ $[Ga]^{o}$ Zentren in SnO_2 gegenüber den basalen$_z$ $[Al]^{o}$ Zentren in GeO_2 und TiO_2 erklärt. In SnO_2 ist das Hauptachsenssystem der Zentren in Richtung der kristallographischen $[\bar{1}10]$, $[001]$, $[110]$ Achsen ausgerichtet, während es in den beiden anderen Oxiden um die $[110]$ Richtung zu dem Störstellenion hin gekippt ist (Fig.7). Das ist darauf zurückzuführen, daß das getrappte Defektelektron des SnO_2:Ga Zentrums zwischen den symmetrieentarteten basalen Anionenplätzen b (resp.b') durch einen Tunnelprozeß ausgetausch wird. Die Analyse der elastischen Eigenschaften von SnO_2 ergibt nun, daß das Deformatoonspotential des SnO_2 Gitters bezüglich Torsionsschwingungen der basalen Anionen gegeneinander (Parameter G_2 in [34]) weniger als 10% des Wertes der übrigen Rutilgitter beträgt. Daher ist die Potentialschwelle zwischen diesen beiden Anionenplätzen für das getrappte Defektelektron hier besonders "durchlässig" bezüglich des beobachteten Tunnelprozesses.

III f) Thermisch aktivierte Umordnungsprozesse innerhalb der trapped hole Zentren.

Bei allen Zentren in trigonal koordinierter Umgebung sind die Energieunterschiede zwischen den bei tiefer Temperatur besetzten Positionen des Defektelektrons und den übrigen möglichen Anionenplätzen von der Größenordnung einiger meV, so daß bei

Temperaturerhöhung bereits unter Raumtemperatur thermisch aktivierte Umordnungsprozesse beobachtet werden. Dabei ist die Frequenz der Platzwechselvorgänge klein genug, so daß die Linienbreite der ESR Signale noch nicht beeinflußt wird. Die stationäre Besetzung der jeweils axialen und nichtaxialen Zentren wird durch eine einfache Boltzmann-Verteilung beschrieben; man erhält:

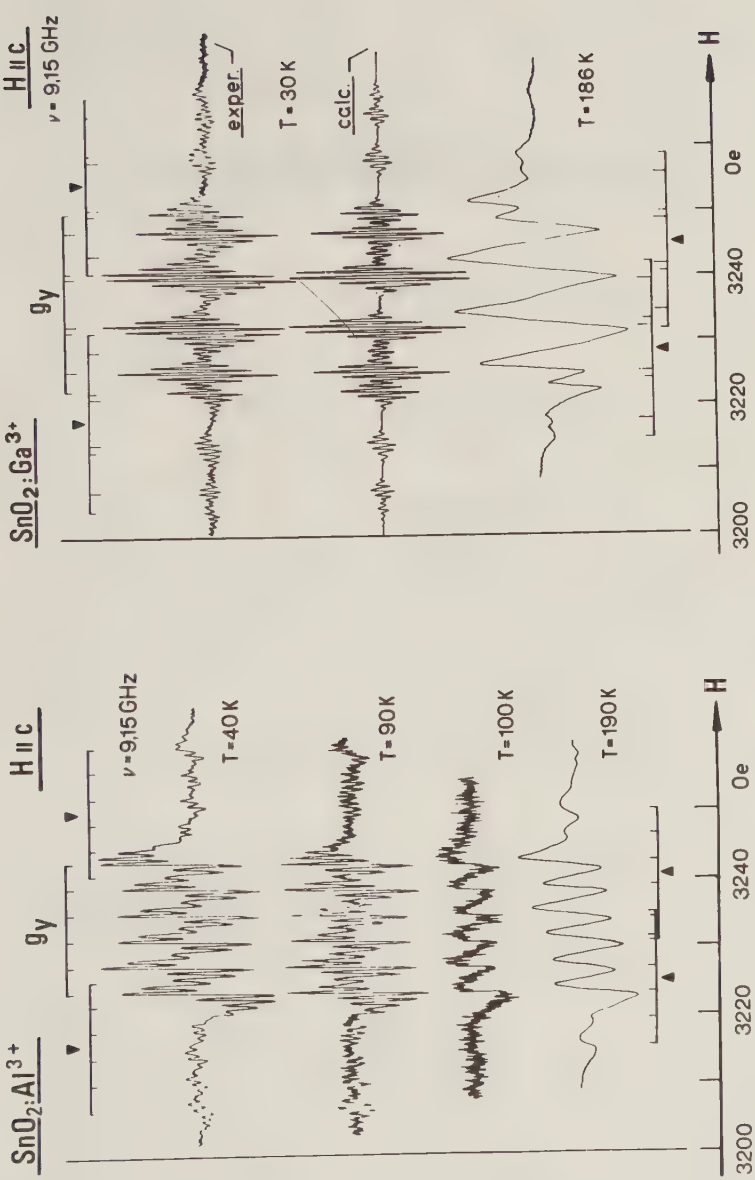
$$n_{nax}/n_{ax} = w \exp(-\Delta E/kT) \qquad (24)$$

Eine Ausnahme bildet hier nur das thc an den V_k Zentren in BeO und ZnO, bei welchem der Energieunterschied ΔE extrem klein ist. Hier wird bei Raumtemperatur nur noch eine einzige schmale Linie beobachtet, welche keine Winkelabhängigkeit mehr zeigt [27,29]. Offenbar ist hier die Frequenz der Umordnungsprozesse zwischen axialer und nichtaxialer Konfiguration so hoch gegenüber dem Reziproken der Relaxationszeit τ_1, daß eine Mittelung über alle möglichen Positionen auftritt, welche zu einem "motional narrowing" der ESR Signale führt.

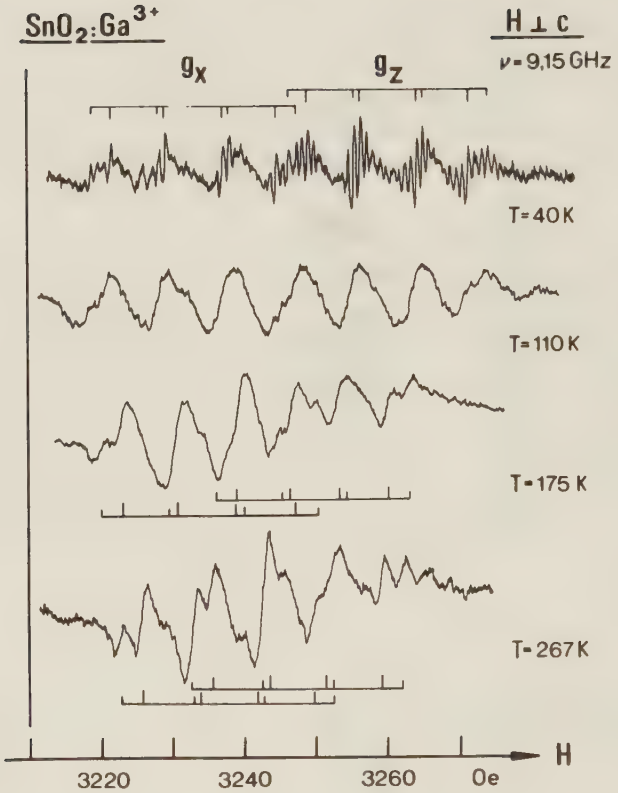
Bei den oktaedrisch koordinierten thc in Rutilgittern sind für die getrappten Defektelektronen jeweils die Positionen an den axialen$_z$ oder basalen$_z$ Anionen energetisch entartet. An diesen Zentren werden zwei Arten von Platzwechselvorgängen beobachtet:

1) Umorientierung zwischen den energetisch entarteten Positionen, also zwischen den beiden Anionenplätze a an den Spitzen des Oktaeders oder den Anionenplätzen b, b' der Basis des Oktaeders (Fig.7).
2) Umorientierungsprozesse zwischen axialen und basalen Plätzen, also zwischen den a und b (b') Anionen.

Der erstere Prozeß kann in der Symmetrie des g-Tensors nicht beobachtet werden, da beide Positionen in einem externen Magnetfeld äquivalent sind. Er wirkt sich jedoch auf die Superhyperfeinstruktur der thc in SnO_2 aus, die durch Wechselwirkung des getrappten Loches mit den unmittelbar benachbarten beiden Sn-Ionen zustande kommt. Die Isotope von Sn mit von 0 verschiedenem Kernspin sind Sn^{117} und Sn^{119}. Beide besitzen den Kernspin I = 1/2 und nahezu gleiche magnetische Kernmomente. Ihre



Figur 9 : (siehe Seite 44) Trapped Hole Zentren in SnO_2



Figur 10 : Temperaturabhängigkeit der ESR Spektren des SnO_2 :$[Ga]^0$ Zentrums. H liegt parallel der [110] Richtung. An den beiden Hochtemperaturspektren ist deutlich die in Fig. 11 aufgetragene Temperaturabhängigkeit der g_x und g_z Komponenten des g - Tensors zu sehen.

Figur 9 (auf Seite 43): Temperaturabhängigkeit der ESR Spektren des SnO_2 :$[Al]^0$ Zentrums (a) und des SnO_2 :$[Ga]^0$ Zentrums (b). H liegt parallel der [001] Richtung. Die Liniengruppen der im Text erwähnten Sn - Superhyperfeinstruktur sind durch Pfeile markiert.

In Figur 9 b ist eine unter Berücksichtigung aller hfs und shfs Komponenten nach Gl.(25) berechnete Kurve mit dem bei tiefer Temperatur gemessenen Spektrum des SnO_2 :$[Ga]^0$ Zentrums verglichen.

natürliche Häufigkeit beträgt zusammen 16.35%. Die shf dieser Isotope besteht aus einer Gruppe von Linien, deren Intensität von der Wahrscheinlichkeit bestimmt wird, daß einer oder beide der möglichen Plätze von einem Sn Isotop mit Kernspin I = 1/2 besetzt ist. Das Intensitätsverhältnis der Satellitenlinien läßt sich für den allgemeinen Fall angeben, daß n Gitterplätze von einem Isotop des Kernspins 1/2 und der Häufigkeit a besetzt sind [37]:

$$\left.\begin{array}{l} m = \Sigma m_I \\ l = k/2 + m \end{array}\right\} \qquad I_m = \sum_{k=|2m|}^{n} 1/2^k \binom{k}{l} a^k (1-a)^{n-k} \binom{k}{n} \tag{25}$$

Mit den hier vorliegenden Parametern n = 2, a = 16.35% erhält man ein Spektrum von 5 Linien mit den gegenseitigen Intensitäten von

$$I_1 : I_{1/2} : I_0 : I_{1/2} : I_1 = 0.0094 : 0.192 : 1 : 0.192 : 0.0094 \qquad (m = 0; 1/2; 1) \tag{26}$$

Die beiden inneren shfs Linien sind sowohl im Falle des SnO_2:Al als auch des SnO_2:Ga Zentrums beobachtbar. Sie sind in Fig.9 durch Pfeile markiert. Beide Liniengruppen zeigen ebenso wie die Hauptlinie die Hyperfeinstruktur des Störstellenions wie auch die shfs aufgrund der Wechselwirkung mit den 8 Sn-Ionen an den Ecken der Elementarzelle (Wie in [18] ausgeführt wurde, handelt es sich bei der letzteren shfs um eine indirekte shfs-Wechselwirkung, welche über ihren Einfluß auf das Störstellenion in den Spektren in Erscheinung tritt. Die Intensitäten ihrer Einzellinien lassen sich nach Gl.(25) berechnen mit n = 8, a = 16.35, eine berechnete Kurve ist in Fig.9b gezeigt). In dem 190 K Spektrum von Fig.9a sieht man ebenso wie in dem 186 L Spektrum von Fig.9b, daß die Aufspaltung dieser Liniengruppen bei hohen Temperaturen gerade gleich dem halben Wert der Aufspaltung bei tiefen Temperaturen ist. Das ist ein eindeutiges Indiz für die eingangs erwähnten Platzwechselvorgänge zwischen den unter Punkt 1 beschriebenen Anionenpositionen. Wenn nämlich die Frequenz dieser Prozesse hinreichend groß wird (im vorliegenden Fall kann man aus der Größe der shfs Aufspaltung abschätzen, daß sie größer als etwa 10^{-8}sec sein muß), wird die mittlere Dauer der Wechselwirkung mit einem Sn-Kern mit I = 1/2 gerade halbiert, was zu einer Reduktion der shfs auf den halben Wert führt. Völlig analoge Prozesse sind von

ESR Untersuchungen an organischen Biradikalen bekannt [38,39], wo infolge von Austauschprozessen der Elektronen – im räumlichen Sinn verstanden – ebenfalls eine Reduktion der Hyperfeinstruktur beobachtet wird.

Im Fall des SnO_2:Ga Zentrums tritt ein zusätzlicher Umordnungsprozeß bei hohen Temperaturen auf, der, wie in Punkt 2 angegeben, in einem thermisch aktivierten Platzwechselvorgang des Loches zwischen den basalen$_z$ und den axialen$_z$ Anionenplätzen des Zentrums besteht. Im Gegensatz zu den thc in den Wurtzit Strukturen ist die Frequenz dieses Platzwechsels jedoch im Temperaturbereich über 150 K so groß, daß die zu den beiden Positionen gehörigen Spektren nicht mehr nebeneinander beobachtet werden können, sondern daß nur ein Mittelwert der g-Faktoren gemessen wird. Wenn man nun berücksichtig, daß bei den thc gleicher Konfiguration (etwa bei den axialen $[Li]^o$ und $[Na]^o$ Zentren in ZnO) die Feinstrukturparameter der ESR Spektren verschiedener Störstellenionen nahezu gleich sind, erscheint es plausibel, anstelle der nicht experimentell zugänglichen Werte des axialen$_z$ $[Ga]^o$ Zentrums diejenigen des isomorphen SnO_2:Al Zentrums zu verwenden. Aus Fig.7 a,b läßt sich leicht geometrisch ableiten, daß die Hochtemperaturwerte des g-Tensors des $[Ga]^o$ Zentrums in der folgenden Weise als thermische Mittelwerte der Tieftemperatur - $[Ga]^o$ und der Hochtemperatur - $[Al]^o$ Werte dargestellt werden können 18 :

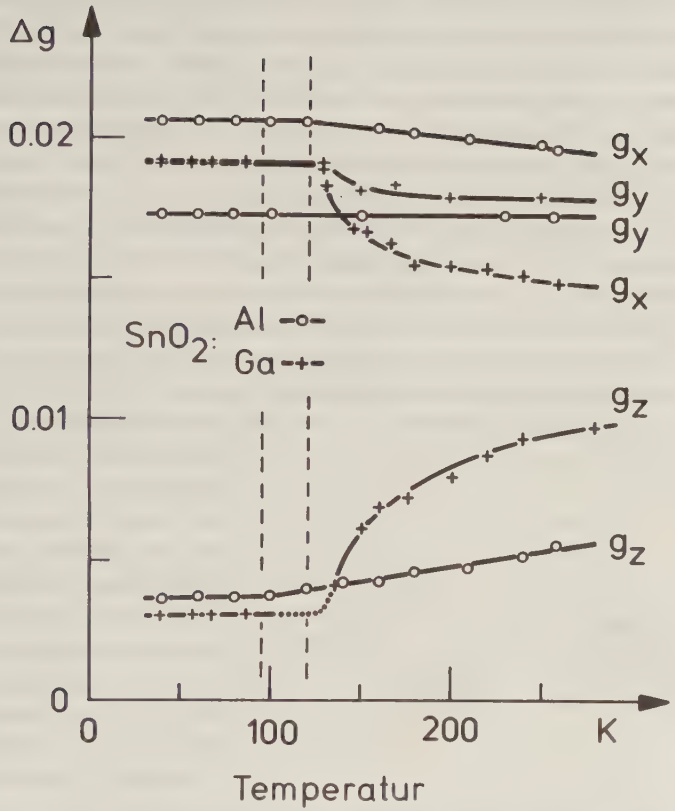
$$g_x\,(Ga) = \langle g_{xo}\,(Ga),\ g_z\,(Al)\rangle$$

$$g_y\,(Ga) = \langle g_{yo}\,(Ga),\ g_y\,(Al)\rangle \qquad (27)$$

$$g_z\,(Ga) = \langle g_{zo}\,(Ga),\ g_x\,(Al)\rangle$$

(Der Index o bezeichnet die Tieftemperaturwerte für $T \lesssim 100$ K)
Diese Darstellung entspricht der Behandlung der $NH_4Cl:Cu^{2+}$ Zentren [40], wo eine Mischung der elektron.Zustände durch Phononenmoden des Gitters auftritt.
Die in Fig.11 aufgetragene Temperaturabhängigkeit der g-Tensor Komponenten zeigt, daß mit zunehmender Temperatur gerade diese Mittelung auftritt. Quantitativ läßt sich dafür folgender Ansatz machen:

$$\langle g_{\nu o}\,(Ga),\ g_\mu(Al)\rangle = (1-\eta)\ g_{\nu o}\,(Ga) + \eta\ g_\mu(Al) \qquad (28)$$

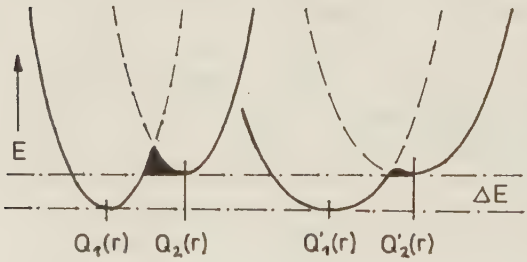


Figur 11 : Temperaturabhängigkeit der g - Tensor Komponenten des SnO_2:[Al]° und des SnO_2:[Ga]° Zentrums. Die gestrichelten Linien geben den Temperaturbereich an, in welchem die Sn - shfs, welche die scharfen Linien der Tieftemperaturspektren verursacht, verschwindet. (siehe Abschnitt V d) [18]

Der Mischungskoeffizient η ist temperaturabhängig:

$$\eta \sim \exp\ (\ -E/kT) \qquad \text{für } T \gtrsim 200\ K \qquad (29)$$

Dieser Ansatz gilt natürlich nicht in dem Temperaturbereich zwischen 130 K und 160 K, da dort offenbar die Frequenz der Platzwechselvorgänge gerade erst groß genug wird, um den Prozeß der Mittelung "einzuschalten". Für höhere Temperaturen kann man jedoch eine Anpassung der aus Gl.(28,29) erhaltenen Werte an die experimentellen Daten versuchen. Daraus ergibt sich für die Aktivierungsenergie ΔE ein Wert von etwa 10 meV, also vergleichbar mit den Aktivierungsenergien der thc in Wurtzitstrukturen. Die Frequenz der Umorientierungsvorgänge ist dort jedoch wesentlich kleiner. Das ist darauf zurückzuführen, daß Polarisationseffekte in den Wurtzitstrukturen eine erheblich grössere Rolle spielen: Im Konfigurationskoordinatenmodell kann dort infolge der starken Polaronenkopplung der Grundzustand der thc an einem bestimmten Anionenplatz beschrieben werden im Modell eines relativ schmalen und steilen Oszillatorpotentials.



Da bereits aus der statischen Konfiguration der Zentren hervorging, daß in den Rutilstrukturen dieser Einfluß der Polarisation der Umgebung geringer ist als der des statischen Kristallfeldes, müssen dort die entsprechenden Potentialmulden wesentlich flacher angenommen werden. Nach der nebenstehenden Skizze resultiert daraus bei gleichem Energieunterschied und vergleichbarer räumlicher Umgebung eine geringere Potentialschwelle zwischen den verschiedenen Konfigurationen, wodurch eine höhere "Tunnelfrequenz" bedingt ist.

III g) Die Cu-Störstelle als trapped hole Zentrum in ZnO.
(Anmerkung)

Die Besprechung der ESR Eigenschaften der thc muß notwendigerweise eine Diskussion der ESR Parameter des ZnO:Cu Zentrums enthalten, da diese Störstelle aufgrund der in Tabelle 3 angegebenen Elektronenkonfiguration zwar zu der Klasse der thc gehören

sollte, aber völlig von den anderen thc abweichende Werte der g-Faktoren liefert. Parallel bzw. senkrecht zur c-Achse werden g-Faktoren von $g_{\parallel} = 0.7$ und $g_{\perp} = 1.5$ gemessen [42]. Diese Werte kommen dadurch zustande, daß das Cu-Zentrum einen starken dynamischen Jahn-Teller Effekt zeigt. Ein Beweis hierfür konnte dadurch erbracht werden, daß bei statischer Erniedrigung der Symmetrie der Störstelle durch Assoziation mit einer OH-Gruppe an einem benachbarten Anionenplatz g-Faktor Werte gemessen werden, welche denen eines nicht dem JT Effekt unterworfenen $Cu^{2+}(3d^9)$ Zentrums im axialen Kristallfeld entsprechen [43]. Die ungewöhnlichen g-Faktoren des nichtassoziierten Cu-Zentrums können nur erklärt werden durch eine erhebliche Beimischung der Wellenfunktionen der Anionen [42]: Das Defektelektron des $[Cu]^{\circ}$ Zustandes wird im Mittel zu etwa 40% an einem der umgebenden Anionen lokalisiert; eine 100%ige Lokalisation würde aber der Konfiguration eines thc entsprechen. Die ESR-Eigenschaften der Cu-Störstelle können demnach interpretiert werden als die eines thc, bei dem der Einfluß des Störstellenions ungewöhnlich stark ist. Aus ESR Untersuchungen an vielen Cu-Verbindungen ist bekannt, daß das $Cu^{2+}(3d^9)$ Ion besonders empfindlich auf Einflüsse des JT Effektes reagiert [44], eine Beimischung dieser Konfiguration im Grundzustand des thc ergibt somit die ungewöhnlichen g-Faktor-Werte und beeinflußt andererseits auch die in Abschnitt IV b zu besprechenden optischen Eigenschaften der Zentren.

IV. Untersuchungen der optischen Emission und Absorption an trapped hole Zentren.

IV a) Rekombinationsprozesse an molekülähnlichen Störstellenkomplexen.

Von der Vielfalt der möglichen optischen Untersuchungsmethoden sollen im Hinblick auf die Eigenschaften der thc hier zunächst solche Prozesse behandelt werden, bei denen im Matrixelement des elektrischen Dipolüberganges

$$M_{if} = \langle \psi_f | e\underline{r} | \psi_i \rangle \tag{30}$$

als Anfangs- und Endzustand jeweils eine Wellenfunktion des ungestörten Gitters und eine der Störstelle auftritt. Diese sehr grobe Klassifikation wird im folgenden noch genauer zu definieren sein; sie dient hier nur zur Abgrenzung der Experimente an den thc gegenüber - im wesentlichen - zwei Gebieten der optischen Störstellenspektroskopie: Dabei handelt es sich einmal um die Eigenschaften solcher elektr. Dipolübergänge, bei denen sowohl $|\psi_f\rangle$ als auch $|\psi_i\rangle$ elektronische Zustände des Störstellenions sind, energetisch aufgespalten unter dem Einfluß des Kristallfeldes. Unter diese Klasse fallen die vielfach in Absorption und Emission untersuchten "inneren Übergänge" an den Ionen der Übergangsmetalle [45]. Ebenso sollen hier nicht behandelt werden die Eigenschaften "gebundener Exzitonen", da diese Systeme per definitionem in O. Näherung als exzitonische Anregungszustände des Kristalles zu beschreiben sind, modifiziert durch die Lokalisation dieser Quasiteilchen an der Störstelle. In diesem Fall sind $|\psi_f\rangle$ und $|\psi_i\rangle$ demnach als modifizierte Eigenzustände des Gitters anzusehen.

Wie bereits erwähnt, definiert diese Klassifikation der elektrischen Dipolübergänge an thc zwar die im folgenden zu betrachtenden optischen Prozesse, sie ist aber in dieser Form im Rahmen der Einteilchennäherung nicht exakt. Wenn nämlich damit die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband ($|\psi_i\rangle$) mit einem an der Störstelle getrappten Defektelektron ($|\psi_f\rangle$) beschrieben wird, treten im Matrixelement (30) Eigenzustände zweier verschiedener elektronischer Systeme auf. Formal könnte der Rekom-

binationsprozesse konsistent beschrieben werden im Bilde eines am ionisierten Akzeptor gebundenen Exzitons, nach dessen Rekombination der negativ geladene Akzeptor, der Grundzustand des thc, zurückbleibt:

$$[Me^+]^- \oplus + \ominus \rightarrow [Me^+]^- \oplus \ominus \rightarrow [Me^+]^- + h\nu_{Exz.}$$

Dieses Bild ist jedoch wegen des stark lokalisierten Zustandes des Defektelektrons kaum zutreffend: das System des negativ geladenen Akzeptors mit dem getrappten Loch an dem Anion ($[Me^+]^- \oplus$) besitzt kein langreichweitiges Coulombpotential, welches die Lokalisierung eines Elektrons in einem effektiven Masse - ähnlichen Exzitonenzustand zuläßt. Eine formal korrekte Beschreibung der optischen Übergänge würde also die Definition eines geeigneten "impuritons" [5] als Eigenzustand des Systems Kristall + Störstelle erfordern. Im Falle der thc besteht ein praktikabler Ausweg in der Behandlung der optischen Emissionseigenschaften dieser Zentren in einem molekularen Bild, wie es bereits bei der Analyse der ESR Spektren in einigen Fällen angewandt worden war. (Die Einschränkung auf Lumineszenzprozesse wird hier bewußt vorgenommen, da die experimentell beobachteten Absorptionsprozesse an thc nicht durch solche Übergänge zu erklären sind.) Dann entspricht der Ausgangszustand $|\psi_i\rangle$ in Matrixelement (30) einem angeregten Zustand des molekularen Störstellenkomplexes. Dieser umfaßt den neutralen Störstellenkomplex und ein Elektron aus dem Leitungsband. Schematisch kann die Rekombination auf folgende Weise beschrieben werden:

$$([Me^+]^- \oplus + \ominus)^* = ([Me]^\circ + \ominus)^* \rightarrow ([Me^+]^-) + h\nu_{Lum}$$

(* bedeutet einen angeregten Zustand der Störstelle)

Bei dem Rekombinationsprozeß geht ein Elektron aus dem angeregten Zustand $|\psi_i\rangle$ über in den Grundzustand $|\psi_f\rangle$ des Systems, in dem seine Wellenfunktion durch die des getrappten Loches beschrieben wird. Die Eigenschaften des Kristallgitters werden dadurch berücksichtigt, daß die Symmetrieeigenschaften des Ausgangszustandes mit denen der elektronischen Zustände des Leitungsbandes kompatibel sein müssen. Dadurch entstehen im Falle der thc in II(IV) - VI Oxiden keine Komplikationen, da in allen

Fällen das Leitungsbandminimum am Γ-Punkt die Symmetrie Γ_1 eines s-artigen Zustandes besitzt. Eine Ausnahme bildet nur das TiO_2, bei welchem das tiefste Leitungsband von den Kationen - d-Zuständen gebildet wird [46]; die Lumineszenzeigenschaften von thc in TiO_2 sind jedoch noch zu wenig untersucht, um den Einfluß dieses Effektes auf die Lumineszenzeigenschaften angeben zu können.

Die Beschreibung der Lumineszenzeigenschaften molekülähnlicher Störstellenkomplexe erfolgt im allgemeinen im Rahmen des Konfigurationskoordinaten - Modelles unter Berücksichtigung vibronischer Anregungszustände des Systems [47,48]. Dabei ist im einzelnen zu untersuchen, ob diese vibronischen Zustände als Phononenzustände des ungestörten Gitters oder als "local modes" interpretiert werden können. Diese vibronischen Anregungen werden in Grund- und angeregtem (elektronischen) Zustand des Komplexes jeweils als harmonische Oszillatoren der Frequenz ω_a und ω_b beschrieben. Die elektronischen Zustände im Matrixelement des optischen Überganges sind dann zusätzlich nach diesen Anregungen zu indizieren:

$$M_{if} = \langle \psi_{bf} | e\underline{r} | \psi_{ai} \rangle \tag{31}$$

In der adiabatischen Born - Oppenheimer Näherung erhält man daraus:

$$\langle \psi_{bf} | e\underline{r} | \psi_{ai} \rangle = \langle \varphi_b | e\underline{r} | \varphi_a \rangle \langle \chi_i | \chi_f \rangle \tag{32}$$

Hier stellen die mit φ bezeichneten Zustände rein elektronische, die mit χ bezeichneten rein vibronische Zustände dar. Für die bei Absorptions- und Emissionsprozessen beobachtete Intensität ergibt sich damit:

$$I = \text{const} \cdot n \cdot \sum_{i,f} |\langle \psi_{bf} | e\underline{r} | \psi_{ai} \rangle|^2 \, B_{ai}(T) \, \delta(E - E_{bf} + E_{ai}) \tag{33}$$

$B_{ai}(T)$ = thermische Besetzung des Grundzustandes

Die daraus resultierende Form von Absorptions- und Emissionsbanden wurde von Huang, Rhys zuerst an den Absorptionsbanden von F-Zentren diskutiert [49] und ist in mehreren Review-Arbei-

ten beschrieben [49,50,51]. Im allgemeinen werden dabei folgende Voraussetzungen gemacht:

1) Es wird nur die Kopplung an (longitudinale) optische Phononen berücksichtigt. Diese Phononen werden als "local modes" des Störstellenkomplexes behandelt. Die Dispersionseigenschaften der Phononen bleiben unberücksichtigt.
2) Die Phonenfrequenzen von Grund- und angeregtem Zustand sind gleich (R = 1).
3) Zur Verbreiterung optisch erlaubter Dipolübergänge tragen nur totalsymmetrische Phononenmoden bei.

In diesem einfachen Fall erhält man eine spektrale Verteilung der Emission- resp. Absorptionsbanden, die durch eine Gaußkurve beschrieben wird. Für den Absorptionsprozeß ist dies schematisch in Figur 12 dargestellt. Für die Linienbreite der Banden ergibt sich:

$$\langle (\Delta E_{1/2})^2 \rangle = (\hbar\omega)^2 \cdot S \cdot (2\langle n \rangle + 1) \qquad (34)$$

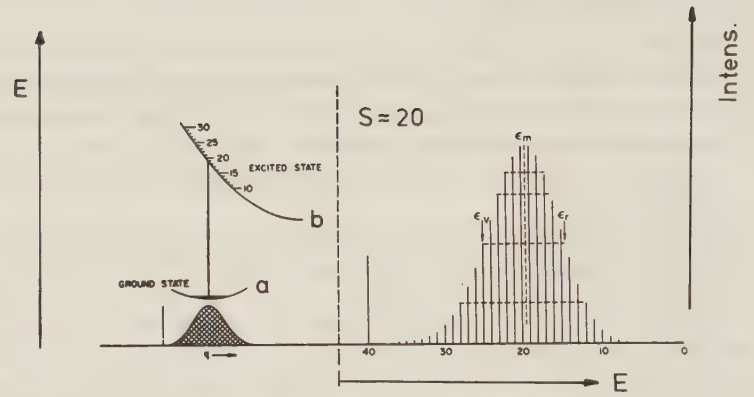
$\langle n \rangle$ = mittlere Besetzungszahl der Phon.-Zustände
$\langle n \rangle = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$
S = "Huang - Rhys - Faktor"

S gibt etwa die mittlere Anzahl der am elektronischen Übergang beteiligten vibronischen Quanten an. Aus diesem Modell ergibt sich außerdem, daß die in Absorption und Emission beobachteten Gaußkurven symmetrisch um eine schmale "O-Phononenlinie" gruppiert sind. Die Intensität dieser Linie wird gegeben durch [54,55]:

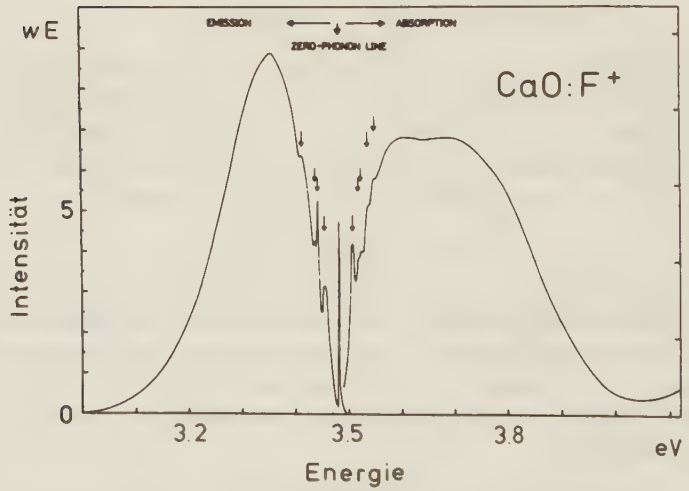
$$I_o \sim \exp\left(-2S/(1+R)\right) \qquad (35)$$

Als ein klassisches Beispiel für die Anwendbarkeit dieser einfachen Theorie sind in Fig.13 das Absorptions- und Emissionsspektrum der F^+-Störstelle in CaO angegeben, das die charakteristische "Schmetterlinsstruktur" von Absorptions- und Emissionsbanden zeigt.

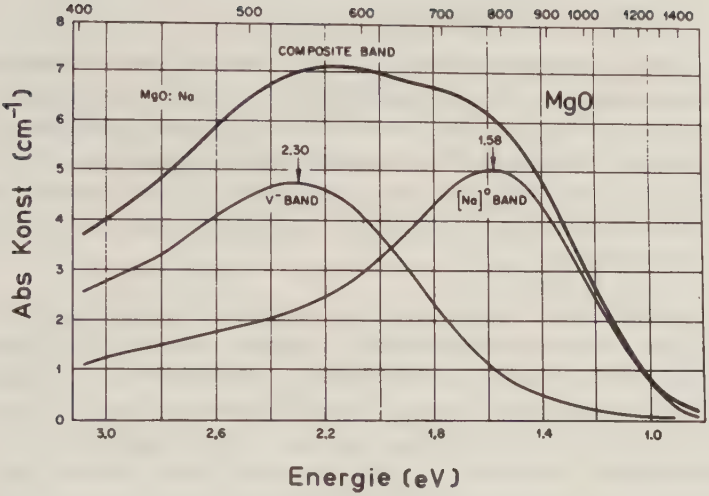
Da im allgemeinen Bedingung 2 nicht erfüllt ist (durch nichtlineare Effekte der elastischen Eigenschaften des Zentrums), haben Absorptions- und Emissionsbanden an denselben Zentren häufig sehr verschiedene Intensitäten und Linienbreite [55].



Figur 12 : Absorptionsprozess an einem molekularen Zentrum : elektronische Übergänge und die spektrale Linienform [55].



Figur 13 : Absorptions - und Emissionsbande des Zentrums CaO : F^+ als Beispiel für optische Übergänge an lokalisierten Zentren [60].



Figur 14: Absorptionsbanden verschiedener thc in MgO.

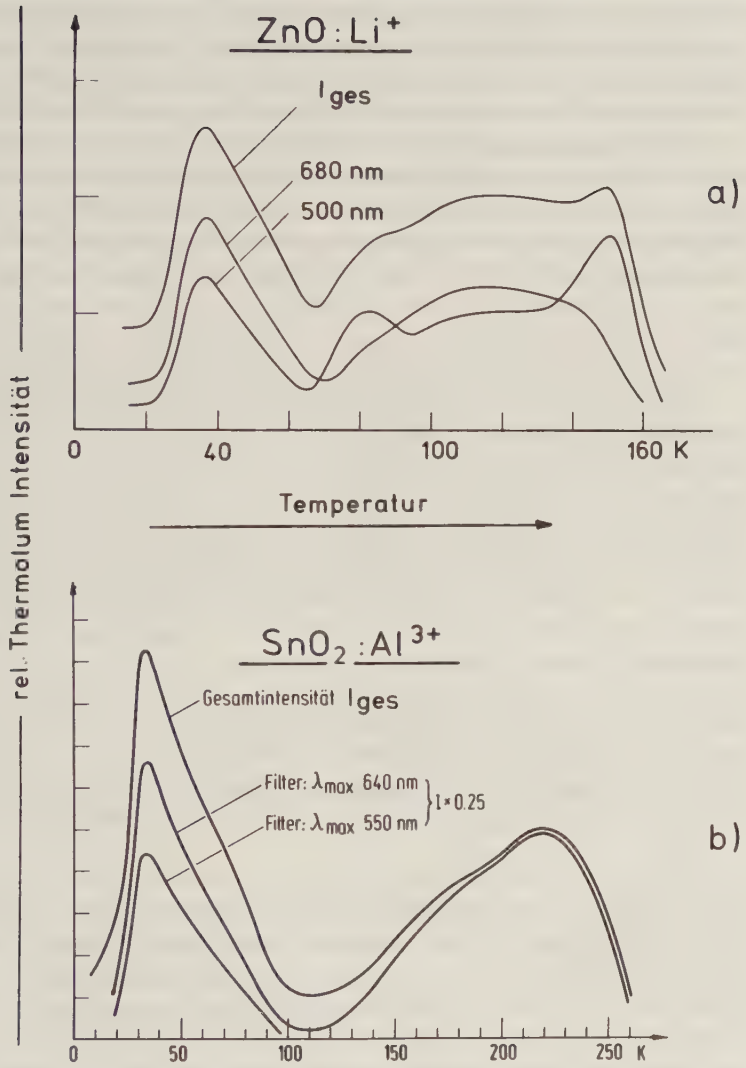
Die theoretische Behandlung der optischen Prozesse an solchen Zentren wurde in vielen Arbeiten weiterentwickelt [52,53,54, 55,56,57,58,61], es scheint jedoch hier nicht sinnvoll, darauf weiter einzugehen. Eine Anwendung dieser Methoden, etwa durch Analyse der Momente der spektralen Verteilung [55,59], erfordert nämlich nämlich in jedem Fall eine Kurvenform-Analyse. Da aber bei den hier auftretenden breiten Banden meist eine Überlagerung der Beiträge verschiedener Zentren vorliegt, bereitet das erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. In solchen Fällen erscheint der theoretische Aufwand im Verhältnis zur Zuverlässigkeit des experimentell erreichbaren Materials unverhältnismäßig groß. Ein Beispiel der Überlagerung der Absorptionsbanden des Na trapped hole Zentrums und eines thc an einer Kationenlücke des Grundgitters in MgO zeigt Fig. 14. Daraus geht hervor, daß die experimentelle Analyse der Emissions- und Absorptionsprozesse an solchen Störstellen es erfordert, durch geeignete Methoden eine Trennung und Identifikation der Beiträge verschiedener Zentren zu erreichen.

IV b) Störstellenlumineszenz an trapped hole Zentren: spektrale Verteilung.

Eine Störstellenlumineszenz, welche eindeutig den Rekombinat onsprozessen an thc zugeordnet werden konnte, wurde bisher an den thc in ZnO und SnO_2 identifiziert. Diese Lumineszenz wird sowohl während der UV-Anregung der Kristalle bei tiefer Temperatur als "Gleichgewichtslumineszenz", als auch während der nichtstationären Prozesse des Abklingens der Thermolumineszenz beobachtet.

Die Untersuchung nichtstationärer Prozesse ergibt eine Möglichkeit, die Beiträge verschiedener Zentren, welche sich in der Gleichgewichtslumineszenz überlagern, experimentell zu trennen. Zur Analyse nichtstationärer Emissions-Prozesse wurden experimentell meist sehr aufwendige Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie entwickelt. Solche Methoden sind zum Beispiel unumgänglich, um Effekte der Paarrekombination, also von Rekombinationsprozessen an Donator-Akzeptor-Komplexen verschiedenen gegenseitigen Abstandes, zu analysieren [62,63]. Bei der Untersuchung und Identifikation der Lumineszenz der thc bewährte sich als eine recht einfache Methode der Lumineszenz von Nichtgleichgewichtszuständen die der Thermolumineszenz [17] . Hierbei wird der Effekt ausgenutzt, daß bei UV-Anregung der Kristalle bei hinreichend tiefer Temperatur Elektronen in flachen Elektronen-Haftstellen unterhalb des Leitungsbandes getrappt werden, aus denen sie durch thermische Anregung bei dem Aufheizen der

Figur 15 (Seite 56) : Thermolumineszenz an thc in ZnO (a) und SnO_2 (b). Die spektrale Zerlegung erfolgte durch Breitband - Interferenzfilter mit einer Bandbreite von 100 nm. Im Falle des ZnO:$[Li]^\circ$ Zentrums zeigt die spektrale Verteilung der Thermolumineszenz, daß die Maxima bei 40 K und 120 K der roten Lumineszenz an $[Li]^\circ$ Zentren zuzuordnen sind.



Figur 15 (siehe S. 56) : Thermolumineszenz an Trapped Hole Zentren.

Kristalle wieder in Leitungsbandzustände angeregt werden können. Die energetische Tiefe dieser Haftstellen ist in den II-VI Verbindungen der Chalkogenide und in den IV-VI Rutilgittern über einen relativ großen Bereich fast kontinuierlich verteilt, so daß Rekombinationsprozesse der thermisch angeregten Elektronen mit den Defektelektronen der thc über einen großen Temperaturbereich untersucht werden können. Während dieser Thermolumineszenz sind alle solchen strahlenden Rekombinationsprozesse, die elektronischen Übergängen zwischen Zuständen des Leitungs- und Valenzbandes entsprechen, ausgeschaltet. Die Entleerung der Haftstellen bei Erwärmung des Kristalles entspricht gewissermaßen einer thermisch aktivierten Injektion von Elektronen in das Leitungsband. Diese Rekombination der getrappten Elektronen mit Defektelektronen an Rekombinationszentren kann ebenso über angeregte Zustände der Elektronenhaftstelle erfolgen, wenn beide Störstellen hinreichend benachbart sind, um einen endlichen Überlapp ihrer Wellenfunktionen ermöglichen. Dadurch können Haftstellen einer bestimmten "Traptiefe" bevorzugt an bestimmte (räumlich benachbarte) Rekombinationszentren gekoppelt sein. In diesem Fall lassen sich die Lumineszenzbeiträge verschiedener Zentren während des Durchlaufens der Thermolumineszenz in verschiedenen Temperaturbereichen beobachten. Aus Fig.15a geht hervor, daß auf diese Weise die langwellige Emission (λ = 605 nm) des ZnO:$[Li]^{\circ}$ - thc im Bereich um 40 K und 100-130 K von einer grünen Lumineszenzbande, welche in der Gleichgewichtslumineszenz bei tiefer Temperatur mit wesentlich höherer Intensität beobachtet wird, getrennt werden kann.

Da während der Beobachtung der Thermolumineszenz keine erneute Anregung des Kristalles erfolgt, kann aus der emittierten Lichtsumme die Abnahme der Konzentration der Rekombinationszentren ermittelt werden. Wenn die Lumineszenz durch Rekombination der thermisch von den Haftstellen dissoziierten Elektronen mit den an den thc eingefangenen Defektelektronen erfolgt, ist die Konzentration der Rekombinationszentren außerdem simultan durch die Änderung des ESR Signals quantitativ meßbar. In Fig.16 ist im Vergleich der Konzentration der $[Al]^{\circ}$-Zentren in SnO_2 angegeben, wobei die Werte einmal direkt aus der Intensität des ESR-Signals, einmal aus der gleichzeitig gemessenen roten (λ = 640 nm) Thermolumineszenz entnommen wurden, die in Fig.15b

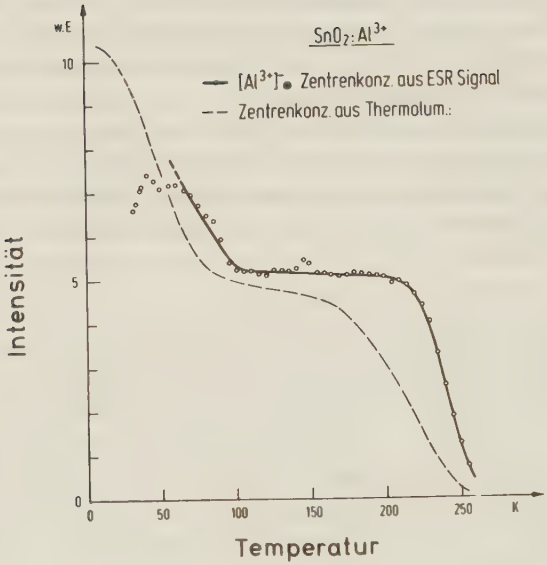
aufgetragen ist. Bei der Diskussion dieser Kurven ist zu beachten, daß die aus der Thermolumineszenz ermittelte Zentrenkonzentration durch eine Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute (bezogen auf die thermisch aktivierten Elektronen) modifiziert werden kann. Der qualitativ gleiche Verlauf und insbesondere der gemeinsame Abbruch beider Kurven im Temperaturbereich von 230-250 K zeigt jedoch sehr klar die Zuordnung dieser Emissionsbande der Thermolumineszenz zu Rekombinationsprozessen an den SnO_2: Al ^{o}-Zentren. Durch eine analoge Korrelation konnten auch die Lumineszenz an den thc im ZnO identifiziert werden [17,18, 25].

Die spektrale Verteilung der Lumineszenzbanden, welche den Rekombinationsprozessen an den thc zuzuordnen sind, besteht aus unstrukturierten Banden mit einer Halbwertsbreite von etwa 0.5 eV. In Fig.17 ist die Intensitätsverteilung der bisher untersuchten Lumineszenzprozesse an thc aufgetragen. Die Form der Kurven kann jeweils gut durch eine Gaußkurve angenähert werden. Die charakteristischen numerischen Werte dieser Störstellenlumineszenz sind in Tab.12 aufgetragen.

Tabelle 12 : Charakteristische Eigenschaften der Lumineszenz an Trapped Hole Zentren. Es sind angegeben die Energie des Maximums der Lumineszenzbanden, ihre Halbwertsbreite und die hochenerget. Grenzenergie E_o, zusammen mit Polarisationsgrad und der Richtung der intensiveren Komponente des $\underline{E}$ - Vektors.

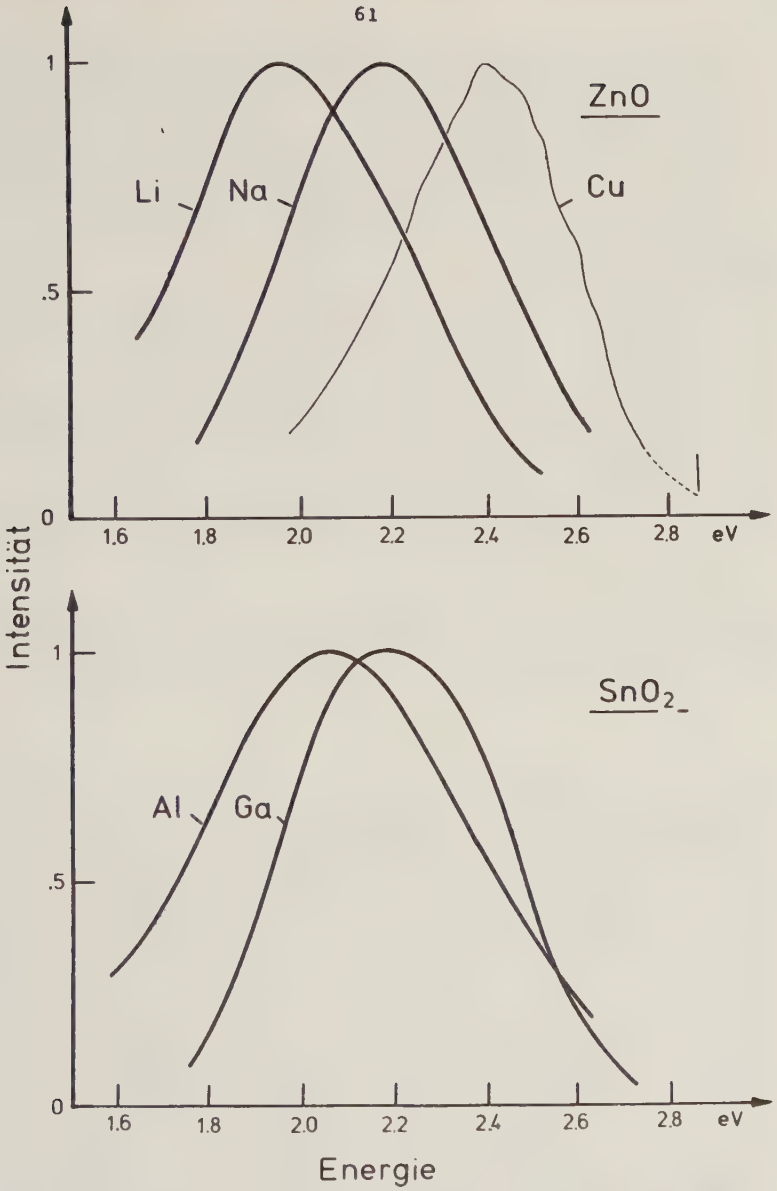
Zentrum	T*	P	Richtg.($\underline{E}$)	E_{max}	E	E_o
ZnO : Li [17]	4.2 K	0.92	$\parallel$ c	2.02	0.5	$\approx$ 2.5
ZnO : Na [25]	50 K	0.43	$\perp$ c	2.17	0.45	$\approx$ 2.8
SnO_2: Al [95]	< 90 K	0.75	$\perp$ c	2.06	0.7	$\approx$ 2.9
SnO_2: Ga [66]	< 90 K	0.75	$\perp$ c	2.21	$\approx$ 0.55	$\approx$ 2.8

* Temperaturabhängigkeit siehe Text
Energien in eV

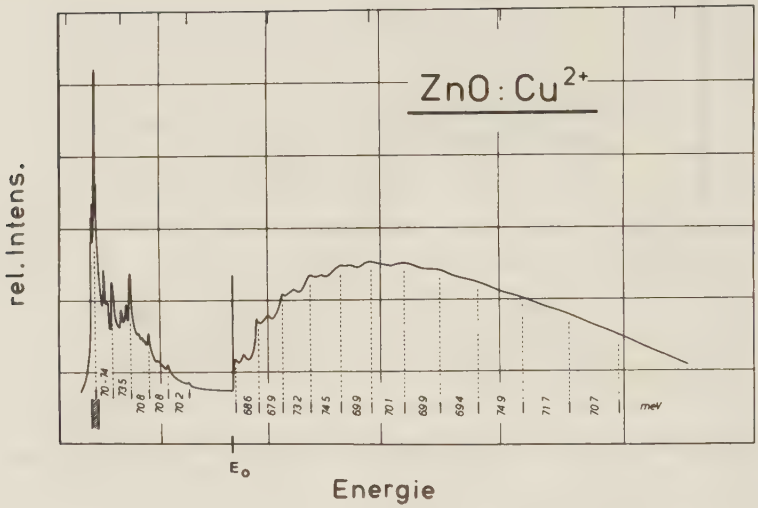


Figur 16 : Vergleich der Konzentration der SnO_2: Al Trapped Hole Zentren, bestimmt aus der Intensität des ESR Signals, mit der Konzentration der Rekombinationszentren, bestimmt aus der Lichtsumme unter der Thermolumineszenzkurve aus Figur 15 b [18].

Figur 17 (Seite 61) : Lumineszenzspektren von Trapped Hole Zentren in ZnO und SnO_2. Die Spektren der ZnO : Li,Na Zentren sind während der Thermolumineszenz im Temperaturbereich von etwa 120 K gemessen.
Die Spektren der SnO_2: Al,Ga Zentren wurden während des Abklingens der Gleichgewichtslumineszenz, einige msec nach Abschalten der Anregung registriert; die des ZnO : Cu Zentrums während der Gleichgewichtslumineszenz.
Alle Kurven sind entsprechend der Apparaturempfindlichkeit korrigiert.
Die Spektren sind entnommen aus [17,18,25,64,66]



Figur 17 (siehe S. 60) : Störstellenlumineszenz an Trapped Hole Zentren



Figur 18 : Lumineszenz des ZnO : Cu Zentrums, welche eine 0 - Phononenlinie der Energie E_o und Phononenreplika mit einer mittleren Energie von 71 meV aufweist (aus [67]) .

In Fig.17 ist neben der Lumineszenz der $[Li]^o$- und $[Na]^o$- thc die spektrale Verteilung einer grünen Störstellenlumineszenz in ZnO angegeben, welche einer Rekombination an dem Cu-Zentrum zuzuschreiben ist [67]. Obwohl die Linienbreite dieser Emission ebenfalls 0.5 eV beträgt, zeigt sie eine deutliche Phononenstruktur, welche auf der hochenergetischen Flanke mit einer 0-Phononenlinie beginnt. Diese Lumineszenz ist in Fig.18 nochmals mit höherer Auflösung gemessen dargestellt. Die 0-Phononenlinie besteht aus einem eng benachbarten Doublett von Linie, deren Intensitätsverhältnis gerade dem Verhältnis der natürlichen Häufigkeit der beiden Cu-Isotope entspricht. Dieser "isotope shift" führte zu der Identifikation dieser Emission als Störstellenlumineszenz an der Cu-Störstelle [68,69]. Betrachtet man diese Störstelle als thc, so ist sie in der Konfiguration $\{[Cu^+(3d^{10})]^-[o^-]^+\}^x$ die einzige "isocore" Störstelle der bisher untersuchten thc, da die Zn^{2+} Kationen wie das substituierte Cu^+-Ion eine abgeschlossene 3d Schale besitzen. Wie bereits in

III g erwähnt wurde, kann jedoch die Konfiguration des Zentrums nicht allein in diesem Bild des thc beschrieben werden. Aufgrund der ESR-Parametern muß angenommen werden, daß das Defektelektron zu etwa 60% in der 3d-Schale des Störstellenions lokalisiert ist, wodurch sich als Konfiguration der Störstelle $\{[Cu^{++}(3d^9)][O^{--}]\}^{\times}$ ergibt. Aufgrund dieser Beimischung des Cu-$3d^9$ Zustandes unterliegt das Zentrum einem in der tetraedrischen Umgebung des Wurtzit-Gitters dynamischen Jahn Teller Effekt. Das bedeutet wiederum, daß eine starke Kopplung mit einem - und vorzugsweise mit einem einzigen - vibronischen Zustand, einer "local mode", vorliegt. Durch diese Kopplung entstehen die Phononenreplika der O-Phononenlinie auf der hochenergetischen Seite der Lumineszenzbande; das Auftreten dieser Progression von Phononenlinien ist geradezu charakteristisch für Absorptions- oder Emissionsbanden an Zentren, welche einen starken JT-Effekt zeigen [44,70]. Da im vorliegenden Fall das Cu-Störstellenion bis auf 3% dieselbe Masse besitzt wie das substituierte Kation, ist es nicht erstaunlich, daß für die Frequenz der local mode im Mittel derselbe Wert wie für die 71 meV-LO-Phononenmode des ungestörten Gitters gemessen wird.

Wenn auch das Cu Zentrum durch den Einfluß des JT Effektes gegenüber den "normalen" thc ausgezeichnet ist, ist dennoch zu fragen, warum in der Lumineszenz dieser in Fig.17 aufgetragenen Zentren keine O-Phononenlinie beobachtet wird, obwohl zumindest im Falle des ZnO:$[Li]^{\circ}$ Zentrums der Einfluß einer zentrenspezifischen Phononenmode auf die elektronischen Eigenschaft des Zentrums festgestellt wurde. Aus der Analyse des g-Tensors der thc, welche durch die Isotope Li^7 und Li^6 gebildet werden, geht nämlich hervor, daß die Abweichung von $g_{\parallel}$ vom Wert des freien Elektrons beeinflußt wird durch nichtlineare Terme in der Wechselwirkung mit einer local mode dieser Zentren [23]. Die Energie E_{ph} dieses Phonons wird abgeschätzt zu 360 cm^{-1} (45 meV); sie ist im wesentlichen bestimmt durch die Änderung der Kraftkonstanten infolge der räumlichen Relaxation der Zentren [23]. Daher sind aber für die verschiedenen möglichen Zentrenkonfigurationen der ZnO:$[Li]^{\circ}$ Störstelle unterschiedliche Werte von E_{ph} zu erwarten, was einer Verschmierung der Phonenreplika führen kann. Außerdem ergibt eine Abschätzung des Huang-Rhys

Faktors nach Gl.(34) für beide Zentren nach Tab.12:

$$ZnO:[Li]^{o} \quad : \quad S \approx 24$$
$$ZnO:[Cu]^{o} \quad : \quad S \approx 8$$

Daraus erhält man für das Verhältnis der Intensitäten der zugehörigen O-Phononenlinien nach Gl.(35):

$$I_o(Li) \approx 10^{-7} \cdot I_o(Cu)$$

Demnach ist es nicht verwunderlich, daß im Falle der thc an Akzeptoren der Alkaliionen in ZnO keine O-Phononenlinie beobachtet wird. Im Falle der thc in Rutilgittern ist zu erwarten, daß das Auftreten einer Phononenstruktur durch dieselben Argumente wie im Falle der Alkali - thc in ZnO verhindert wird. Die Diskussion des Einflusses einer local mode wird hier außerdem durch das bereits im ungestörten Kristall sehr komplizierte Phononenspektrum erschwert.

IV c) Störstellenlumineszenz an trapped hole Zentren: Polarisation.

Während die spektrale Verteilung der Lumineszenz der thc infolge der starken Phononen-Verbreiterung nur wenig charakteristische Eigenschaften der Störstellen (außer eben dieser Phononenkopplung) enthält, zeigt die Emission der thc bei tiefer Temperatur eine ungewöhnlich starke Polarisation. Diese Polarisation wird sowohl in der Gleichgewichtslumineszenz als auch - temperaturabhängig - während der Thermolumineszenz beobachtet (Fig.19).

Polarisierte Störstellenlumineszenz an ähnlich breiten Lumineszenzbanden wurde bisher nur in einigen Fällen festgestellt, bei denen eine selektive Anregung von Störstellenkomplexen durch polarisiertes Licht erfolgt [71, 72]. Eine solche selektive Anregung ist nur möglich, wenn in der Punktsymmetrie dieser Störstellenkomplexe das Matrixelement (30) für Absorptionsprozesse nur für eine bestimmte Richtung des $\underline{E}$ Vektors von O verschieden ist. Dann muß auch die emittierte Strahlung dieselbe Polarisationseigenschaften wie die Anregung besitzen,

solange Relaxationsprozesse vernachlässigt werden können. Da solche Relaxationen meist nicht vollständig auszuschließen sind, ist der beobachtete Polarisationsgrad P im allgemeinen kleiner als 1; die Richtung des $\underline{E}$ Vektors bleibt aber durch die Anregung bestimmt. P ist dabei stets definiert als:

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp}) \qquad (35)$$

Im Falle der assoziierten Störstellen Cu-Cl in ZnS wird nach polarisierter Anregung eine Thermolumineszenz mit einem Polarisationsgrad von $P \approx 0.2$ gemessen [72]. Im Falle der M-Zentren, also assoziierten Anionenlücken, in Alkalihalogeniden wird bei Anregung mit in [011] Richtung polarisiertem Licht ein Polarisationsgrad von $P \approx 0.6$ berichtet. [72].

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen ist der Polarisationsgrad P der Lumineszenz, welche an thc beobachtet wird, nur bestimmt von der lokalen Symmetrie der Zentren, ihrer Lage bezüglich des Kristallgitters und den Besetzungsverhältnissen der verschiedenen möglichen Konfigurationen. Da während der Thermolumineszenz bei genügend langsamen Aufheizen ein Quasi-Gleichgewichtszustand des Systems vorliegt, ist hier P unabhängig von den Polarisationseigenschaften der Anregung. Die maximal beobachteten Werte von P sind in Tabelle 12 angegeben. Bei den tetraedrischen koordinierten Oxidhalbleitern ist die Polarisation offenbar eine Funktion der Konfiguration der thc. Die lokale Symmetrie dieser Störstellen im relxierten Zustand nach Einfang des Defektelektrons ist die der Punktgruppe C_{3v}.

Im Falle des ZnO:Li Zentrums ist die Wellenfunktion des getrappten Loches bei tiefer Temperatur die eines axialen Orbitals. Der elektronische Übergang in diesen Γ_1-Zustand erfolgt aus einem totalsymmetrischen angeregten (LB-ähnlichen) Zustand des Zentrums, der ebenfalls die Transformationseigenschaften der Darstellung Γ_1 besitzt. Folglich sind nach den Auswahlregeln der Gruppentheorie nur solche elektrische Dipolübergänge erlaubt, deren elektrischer Vektor parallel zur dreizähligen Achse des Zentrums liegt [73]. Die entsprechenden Auswahlregeln für thc in ZnO für die möglichen Punktsymmetrien der Anionenplätze sind in Tabelle 13 zusammengestellt und mit denen der thc in SnO_2 verglichen. Das extern meßbare Polarisationsverhältnis gibt

eine Mittelung über die Beiträge der Zentren an axialen und nichtaxialen Positionen an. Der Polarisationsgrad, berechnet als Mittelwert der Beiträge dieser als inkohärent schwingende Oszillatoren betrachteten Zentren, wird im Wurtzitgitter durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$P = (P'-1)/(P'+1) \; ; \quad P' = I_{\parallel}/I_{\perp}$$

$$P' = P_o\,(1 + v(1/3 + 8/3 \cdot 1/P_o))\,/\,(1 + v(5/3 + 4/3\,P_o)) \qquad (36)$$

$$v = n_{ax}/n_{nonax}$$

Tabelle 13 : Symmetrieauswahlregeln für elektrische Dipolübergänge an thc verschiedener Punktsymmetrie. (E bzgl. Zentrenachse)

C_{3v}	Γ_1	Γ_3	ψ_i
Γ_1	$\parallel$	$\perp$	s
Γ_3	$(\perp)$	$(\parallel,\perp)$	$p_{x,y}$
ψ_f	p_z	$p_{x,y}$	

C_s	Γ_2	Γ_1	ψ_i
Γ_1	$\parallel$	$\perp$	s
Γ_2	$(\perp)$	$(\parallel)$	p_z
ψ_f	p_z	$p_{x,y}$	

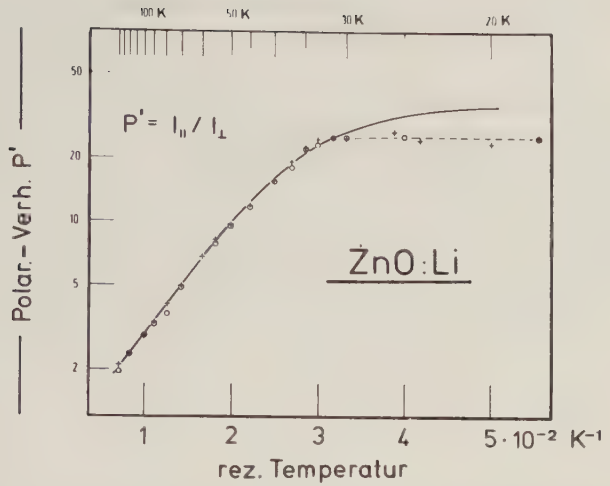
C_{2v}	Γ_1	$\Gamma_{2,4}$	ψ_i
Γ_1	$\parallel$	$\perp$	s
$\Gamma_{2,4}$	$(\perp)$	$(\parallel)$	$p_{x,y}$
ψ_f	p_z	$p_{x,y}$	

Die Punktsymmetrien C_{3v} und C_s entsprechen axialen und nichtaxialen Zentren in Wurtzitgittern ; C_{2v} ist die eines axialen$_z$ Anionenplatzes im Rutilgitter, dessen zweizählige Achse parallel zur Oktaederachse liegt.

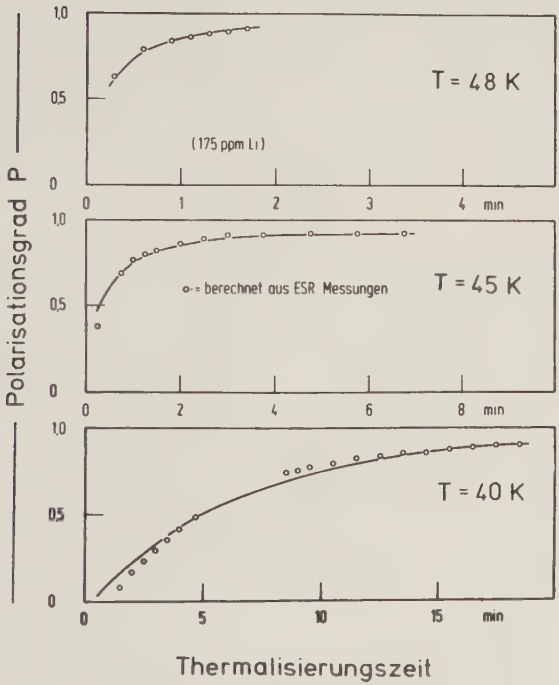
Figur 20 (Seite 67) :

a) Polarisationsverhältnis der Lum. des ZnO: Li Zentrums als Funktion der Temperatur. Die Meßpunkte entsprechen verschiedenen Kristallen, die ausgezogene Kurve ist nach Gl. (36) berechnet.

b) Vergleich des gemessenen Polarisationsgrades desselben Zentrums während der Thermalisierung bei verschiedenen Temperaturen mit den aus gleichzeitig registrierten ESR Messungen berechneten Werten (Meßpunkte).

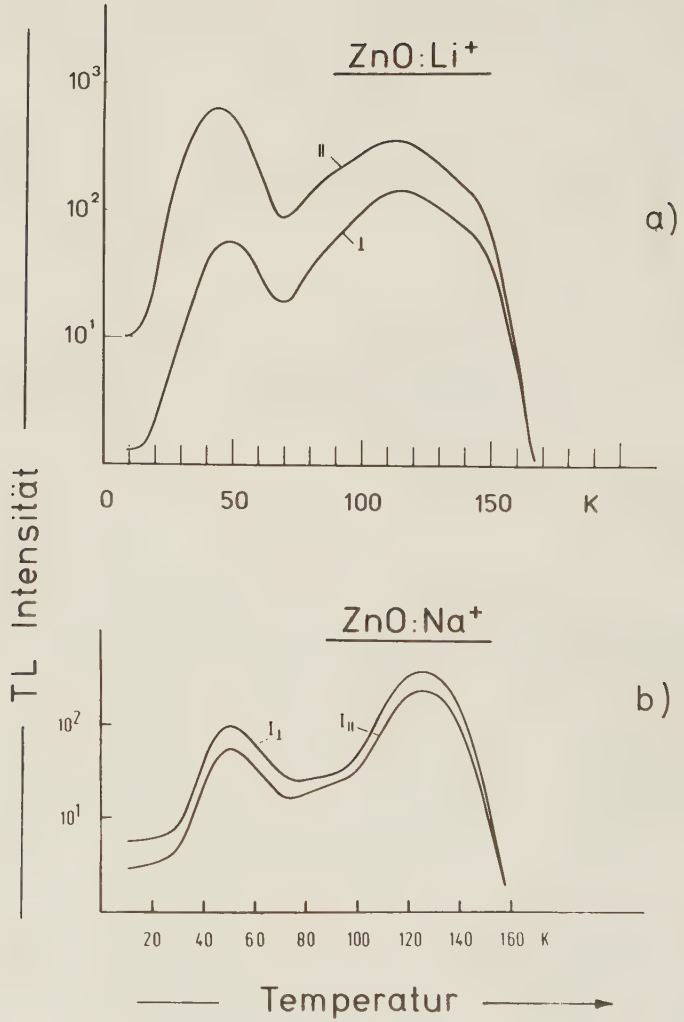


a)



b)

Figur 20 (siehe S. 66) : Polarisation der Lum. des ZnO:$[Li]^{\circ}$Zentrums.



Figur 19 : Polarisierte Thermolumineszenz an Trapped Hole Zentren in ZnO. Die Anregung erfolgte mit unpolarisierter Strahlung.

P_o ist das lokale Polarisationsverhältnis, welches im Idealfall aus den Symmetrieauswahlregeln erhalten werden kann.

Das Konzentrationsverhältnis der axialen und nichtaxialen Zentren kann aus den ESR Messungen erhalten werden. Da während der Anregung bei tiefer Temperatur die Defektelektronen an allen möglichen Anionenplätzen mit gleicher Wahrscheinlichkeit getrappt werden [17], stellt sich das thermische Gleichgewicht der Besetzung axialer und nichtaxialer Zentren erst nach einer temperaturabhängigen Thermalisierungszeit ein. Während dieser Zeit können die ESR Signale der axialen und nichtaxialen Zentren registriert werden, wodurch der Term

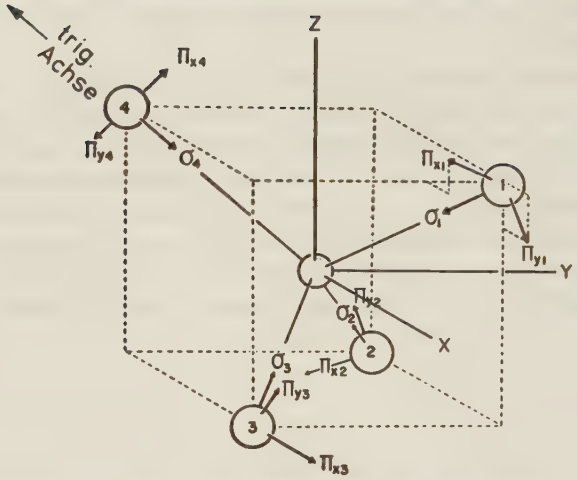
$$\nu^{-1} = w \exp(-\Delta E/kT) = n_{nonax}/n_{ax} \qquad (37)$$

aus Gl.(36 experimentell bestimmbar ist. Daraus kann nach (36) der Polarisationsgrad berechnet und mit dem experimentell beobachteten Wert verglichen werden. In Fig.20 ist gezeigt, daß sowohl die Temperaturabhängigkeit des Polarisationsverhältnisses als auch die Korrelation des Polarisationsgrades mit den Ergebnissen der ESR Messungen während der Thermalisierungszeit durch das Modell des $[Li]^o$ Zentrums quantitativ beschrieben werden können [73].

Im Falle der ZnO:Na Zentren wird in Lumineszenz und Thermolumineszenz ebenfalls eine starke Polarisation beobachtet, wobei aber die Intensität der senkrecht zur c-Achse polarisierten Komponente überwiegt (Fig.19b). Dies entspricht in dem obigen Modell der aus den ESR Messungen festgestelltn bevorzugten Besetzung nichtaxialer Anionenplätze des $[Na]^o$ Zentrums. Das beobachtete Polarisationsverhältnis ist jedoch gegenüber dem aus (36) berechneten Wert von 20% zu klein [25]. Das ist erklärbar durch Berücksichtigung der Hybridisierung der elektronischen Zustände der Störstelle, verursacht durch die 2p Orbitale des Na^+ Ions. Die Elektronenkonfiguration des um das Störstellenion zentrierten "Störstellenmoleküls" ist direkt vergleichbar mit der des ClO_4^- Moleküls:

$$Na^+: \; [Ne]\, 3s^2\, 3p^6$$

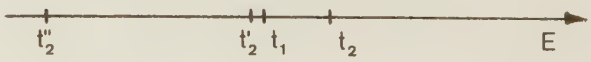
$$Cl^-: \; [He]\, 2s^2\, 2p^6$$



Figur 21 : Räumlicne Konfiguration des ClO_4^- Moleküls. Dieses Modell entspricht der Hahordnung eines Kationenplatzes im Wurtzitgitter, wenn eine der vier möglichen trigonalen Achsen mit der kristallographischen c-Achse zusammenfällt (oder mit der Zentrenachse eines thc).

Tabelle 14 : Symmetrie der MO Orbitale und zugehörige Darstellungen im kubischen und trigonalen Bezugssystem. Die Notation der Elektronenorbitale ist aus Figur 21 zu entnehmen.

MO - Symm. (Mulliken)	E (eV)	Darstellg. in T_d	Darstellg. in C_{3v}	MO	Elektr.-Orbitale
t_2	+5	Γ_5	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	ψ_σ =	$f(\sigma_v, \pi_{xv}, \pi_{yv})$; $f(\sigma_v, \pi_{xv})$
t_1	0	Γ_4	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	ψ_π =	$f(\pi_{yv}, \pi_{xv})$; $f(\pi_{yv})$
t_2'	-1	Γ_5	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	ψ_σ =	s. oben
t_2''	-16	Γ_5	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	ψ_σ =	s. oben



Die MO-Energien dieses Moleküls sind im Falle tetraedrischer Symmetrie der Punktgruppe T_d berechnet worden [72]. Aus Fig.21 geht hervor, daß dies der Konfiguration der thc entspricht unter Vernachlässigung der räumlichen Relaxation in Richtung der trigonalen Achse. In Tabelle 14 sind die Energien der MO Orbitale dieses Moleküls aufgetragen zusammen mit der Symmetriebezeichnung der MO Orbitale nach Mulliken und den Darstellungen bezüglich ihrer Transformationsiegenschaften in der Punktgruppe T_d und C_{3v}. Ferner sind die Elektronenorbitale angegeben, welche Beiträge zu den jeweiligen Mo Wellenfunktionen liefern. Es ergibt sich ferner, daß die MO der Symmetrie Γ_4 nur Beiträge der p-Zustande der Anionen enthalten; der energetisch höchstliegende elektronische Zustand ist also der eines nicht bindenden Orbitals. Dieser Grundsatz des Komplexes ist direkt vergleichbar mit dem Endzustand eines thc nach der Rekombination; der erste angeregte Zustand des Komplexes ebenso mit dem eines thc, an dem vor der Rekombination ein Defektelektron lokalisiert ist, zusammen mit einem Elektron in einem angeregten Zustand. Untersucht man nun die Auswahlregeln für Matrixelemente zwischen Grund- und angeregten Zustand, so ergibt sich, daß der Störoperator die Symmetrieeigenschaften der Darstellungen $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ haben muß:

$$\langle \Gamma_4 | V | \Gamma_5 \rangle \neq 0 \text{ für Störoperatoren V der Symmetrie: } \begin{cases} T_d: \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4 \\ C_{3v}: \Gamma_2, \Gamma_3, (\Gamma_2 + \Gamma_3) \end{cases} \quad (38)$$

Aus den Kompatibilitätsrelationen mit der Punktgruppe C_{3v} ist daraus abzuleiten, daß elektrische Dipolübergänge nur erlaubt sein sollten, wenn der $\underline{E}$ Vektor senkrecht zu einer der trigonalen Achsen steht (Symmetrie Γ_3). Damit ist der experimentell beobachtete Polarisationsgrad des $[Na]^\circ$ Zentrums nicht erklärbar. Andererseits ist es jedoch möglich, daß bei der Übertragung der von dem ClO_4^-— Molekül abgeleiteten Ergebnisse auf diese Störstelle die Reihenfolge der beiden nahe beieinanderlie-

genden Γ_1, Γ_2 -Zustände von Tab.14 zu vertauschen ist. Dafür spricht, daß das Defektelektron des $[Na]^\circ$ Zentrums nach den ESR Messungen in einem σ-Orbital zu lokalisieren ist und nur in dem t_2— MO eine Beimischung von σ Orbitalen auftritt. Dann ist aber anstelle von (38) folgendes Matrixelement zu betrachten:

$$\langle \Gamma_5 | V | \Gamma_5 \rangle \neq 0 \quad \text{für Störoperatoren } V \text{ der Symmetrie:} \begin{cases} T_d: \Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5 \\ C_{3v}: \Gamma_1, \Gamma_3, (\Gamma_2+\Gamma_3), (\Gamma_1+\Gamma_3) \end{cases} \quad (39)$$

Damit sind elektrische Dipolübergänge erlaubt, bei welchen der $\underline{E}$ Vektor sowohl parallel (Γ_1) als auch senkrecht (Γ_3) zu einer der trigonalen Achsen liegt. Der aus Gl.(36) zunächst abgeleitete Polarisationsgrad war unter der Annahme berechnet worden, daß die bei einem speziellen Rekombinationsprozeß emittierte Strahlung vollständig parallel zur jeweiligen Zentrenachse polarisiert sei. Die durch das Matrixelement (39) beschriebenen Rekombinationsprozesse brauchen nicht vollständig polarisiert zu sein; der "mikroskopische Polarisationsgrad" des einzelnen Rekombinationsvorganges kann kleiner als 1 werden. Im Scharmittel führt das zu der experimentell beobachteten Verringerung des Polarisationsgrades der beobachteten Lumineszenz gegenüber dem Wert, der sich nach Gl.(36) aus dem einfachen geometrischen Modell der Störstelle ergibt. Daraus läßt sich der Hinweis ableiten, daß die elektronischen Eigenschaften des ZnO:$[Na]^\circ$- Zentrums eine Berücksichtigung der Hybridisierung der Wellenfunktionen des Störstellenions und seiner Anionennachbarn erfordern.

Die Störstellenlumineszenz an thc in Rutilstruktur wurde bisher an den Systemen der $[Al]^\circ$ und $[Ga]^\circ$ Zentren in SnO_2 beobachtet; im Rahmen der Meßgenauigkeit wird in beiden Fällen ein relativ hoher Polarisationsgrad von etwa 0.75 gemessen, die Richtung des $\underline{E}$ Vektors der intensiveren Komponente liegt senkrecht zu der kristallographischen c-Achse [18]. Ein Einfluß der Polarisationseigenschaften der anregenden Strahlung ist - unter den vorher diskutierten Bedingungen - ebenfalls nicht festzustellen. Die beobachtete Polarisation wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Defektelektronen der thc in Rutilgittern stets in π Konfiguration gefunden werden, stabilisiert durch die Richtung des Kristallfeldes an den Anionenplätzen.

In der Punktgruppe D_{4h} des Rutilgitters haben diese Orbitale die Symmetrie Γ_5^-, unabhängig davon, ob es sich um axiale$_z$ oder basale$_z$ Zentren handelt. Für das Matrixelement, welches die Rekombination aus einem totalsymmetrischen, s-artigen Zustand beschreibt, ergibt sich:

$\langle \Gamma_5^- | V | \Gamma_1^+ \rangle \neq 0$ für Störoperator V der Symmetrie Γ_5^- in D_{4h}.

Dies entspricht einem elektrischen Dipolübergang, bei dem der $\underline{E}$ Vektor senkrecht zur kristallographischen Achse polarisiert ist. Umorientierungsprozesse innerhalb der Zentren, welche bei Temperaturerhöhung anhand der ESR Spektren nachgewiesen werden, treten also im Gegensatz zu den Wurtzitstrukturen hier nicht in Erscheinung, wenn die Polarisation der Störstellenlumineszenz untersucht wird.

Zweifellos ist die Abweichung des gemessenen Polarisationsgrades von P = 1 auch hier auf eine Hybridisierung der Wellenfunktion des Defektelektrons mit denen des Störstellenions zurückzuführen. Aus ESR Messungen an den Ionen der Übergangsmetalle V^{4+} und Cu^{2+} in SnO_2 und der Interpretation dieser Spektren [33,74] ist bekannt, daß auch bei diesen Störstellen die Kristallfeldtheorie sehr unwahrscheinliche Ergebnisse liefert, so daß ein Anteil kovalenter Bindung zu berücksichtigen ist. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf die thc und eine Abschätzung des zu erwartenden Polarisationsgrades würde jedoch eine Aussage über den angeregten Zustand des molekularen Störstellenkomplexes erfordern. Im Rutilgitter des SnO_2 erscheint eine solche Analyse aufgrund der bisher vorliegenden Unterlagen über die Bindungsverhältnisse in SnO_2 noch als zu spekulativ.

IV d) Optische Absorption an trapped hole Zentren.

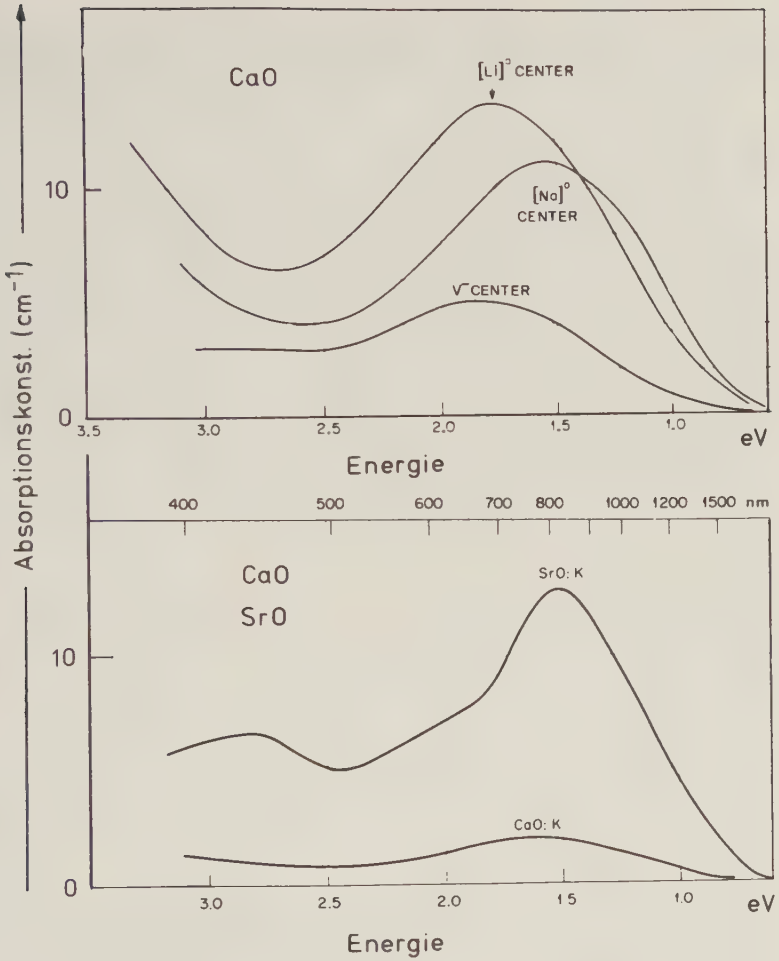
Eine optische Absorption an thc wurde bisher nur in den Erdalkalioxiden beobachtet [21,22,65,75,76]. In Fig.22 a sind einige dieser Absorptionsbanden angegeben; sie liegen im langwelligen sichtbaren Spektralbereich und besitzen durchwegs Halbwertsbreiten von fast 1 eV. In Tab.15 sind die zugehörigen Energiewerte angegeben. Sie sind verglichen mit der niederenergetischen Grenzenergie E_o, welche den Abstand der beteiligten elektronischen Energieniveaus angeben sollte und den aus den

Tabelle 15 : Energie - Parameter der Absorptionsbanden in Erdalkalioxiden (in eV).

	CaO:Li	CaO:Na	CaO:K	MgO:Li	MgO:Na	SrO:K
Lage der Maxima E_{max}	1.77	1.55.	1.61	---	1.58	1.34
Linienbreite E_H	1.2	1.1	≈ 1	---	0.72	0.74
Langwellige Grenzenergie E_o	≈0.6	≈0.6	≈0.6	---	≈0.8	≈0.6
$E(p_z) - E(p_{x,y})$ (aus ESR)	0.4	0.27	0.34	0.61	0.46	0.24
	[65]	[65]	[21]	[22]	[22]	[21]

ESR Messungen erhaltenen Abständen der p_z und $p_{x,y}$ Sauerstofforbitale.
Die Verknüpfung dieser Absorptionsbanden mit Eigenschaften der thc wurde dadurch verifiziert, daß sie nach Anregung der Kristalle bei tiefer Temperatur und anschließendem Erwärmen der Kristalle zusammen mit den ESR Signalen bei einer Temperatur verschwinden, bei welcher die Defektelektronen thermisch von den Störstellen dissoziiert werden [65].

Diese Absorptionsbanden der thc in den eao wurden zunächst optischen Übergängen zwischen den im Kristallfeld aufgespaltenen p-Zuständen der Anionen zugeordnet [65]. Ein Vergleich dieser Energien aus der letzten Zeile in Tab.15 mit E_o ergibt jedoch keine befriedigende Übereinstimmung. Diese Diskrepanz konnte in dem einfachen Kristallfeld-Modell nicht erklärt werden, ebenso erschien die Oszillatorstärke in Anbetracht der in erster Ordnung paritätsverbotenen Übergänge sehr hoch.



Figur 22 : Optische Absorption an verschiedenen Trapped Hole Zentren in Erdalkalioxiden (aus [65]).

In mehreren Arbeiten wurde von Schirmer ein Modell vorgeschlagen, welches diese Absorptionsbanden durch dynamische Prozesse an den thc erklärt [77,78,79,80]. Dabei wird der Grundzustand des getrappten Loches, welches an einem mit Index i bezeichneten Anionenplatz lokalisiert ist, nach dem in Abschn.VI a skizzierten Modell als Grundzustand eines harmonischen Oszillators im Konfigurationskoordinatenraum beschrieben. Die Konfigurationskoordinate enthält einen räumlichen Anteil, welcher die lokalisation am i-te Anionenplatz beschreibt, sowie einen dynamischen Anteil, welcher die Erniedrigung der Symmetrie infolge der Relaxationsprozesse nach Einfang des Defektelektrons wiedergibt. Dieser dynamische Anteil wird in der Theorie des gebundenen Polarons beschrieben [77,78]. Das Konzept der Erniedrigung der Symmetrie einer Störstelle durch Kopplung an vibronische Zustände geeigneter Symmetrie entspricht völlig dem des Jahn Teller Effektes. Die Rolle der Spin-Bahn-Kopplung in der Beschreibung des JT-Effektes wird dabei durch die Austauschwechselwirkung übernommen. Sie wird beschrieben durch ein Resonanzintegral J, welches die Wellenfunktionen von Defektelektronen ψ_i und ψ_j an verschiedenen Anionenplätzen verknüpft [80]. Die elektronischen Übergänge, welche die optische Absorption verursachen, erfolgen jeweils vom Grundzustand des i-ten Oszillatorpotentials in einen angeregten Zustand der j-ten Potentialmulde. Physikalisch bedeutet dies einen optisch aktivierten Transfer des Defektelektrons an einen anderen Anionenplatz ohne Änderung der räumlichen Relaxation des Komplexes während des optischen Übergangs.

Diese Theorie wurde in [78,79,80] auf oktaedrischkoordinierte thc in kubischen Kristallen angewandt. Es konnte dort gezeigt werden, daß für die einzelnen Absorptionsprozesse eine polarisierte Absorption zu erwarten ist. Im völlig ungestörten Gitter wären diese Effekte nach außen natürlich nicht beobachtbar, wie wie ja auch im Falle des realen JT Effektes im allgemeinen die statische Entartung elektronischer Zustände in eine vibronische Entartung transformiert wird und damit in den Symmetrieeigenschaften nicht beobachtbar ist. Eine experimentelle Bestätigung gelang aber im Falle des $MgO:V^-$ Zentrums [80], indem durch Abschrecken des Kristalles unter äußerem Druck nur trapped hole

Zentren einer bestimmten Orientierung bevorzugt besetzt wurden. Dadurch kann eine Polarisation des mikroskopischen Absorptionsprozesses auch experimentell im Scharmittel aller beteiligten Zentren beobachtet werden [80].

Die Analyse dieser Effekte ist nicht einfach, da einmal die zu erwartenden Polarisationsgrade sehr gering sind - in $MgO:V^-$ wurde maximal ein Wert von 0.03 erhalten - und weil zu andern eine Assoziation der thc mit anderen Störstellen eine echte Symmetrieerniedrigung verursachen könnte. Solche Probleme sind von den Schwierigkeiten beim Nachweis des statischen JT Effektes hinreichend bekannt. Die Bedeutung dieser Analyse der Absorptionsprozesse an thc scheint eher darin zu liegen, daß hier ein theoretisches Konzept beschrieben ist, in dem die dynamische Kopplung der Störstelle an das Gitter und die damit verbundenen Relaxationsprozesse explizit berücksichtigt werden können.

V. Wechselwirkung von trapped hole Zentren mit elektronischen und phononischen Anregungszuständen des Kristallgitters

V a) Einfluß der Bandstruktur auf den Grundzustand der trapped hole Zentren.

In Abschn.III b wurde aus einer Gegenüberstellung der Eigenschaften der verschiedenen thc gezeigt, daß die ESR Parameter, insbesondere die energetische Aufspaltung der $p_z(l = 0)$ und $p_{x,y}(l = \pm 1)$ Zustände der Sauerstoff-Anionen im wesentlichen von der Symmetrie des molekularen Störstellenkomplexes abhängen. Der Einfluß der verschiedenen Kationen der einzelnen Verbindungen scheint nur gering zu sein. Das bedeutet aber auch, daß die Valenzbandstruktur der verschiedenen Oxide keine große Auswirkung auf die Eigenschaften der thc hat. Die Valenzbandzustände entstehen andererseits gerade aus den Sauerstoff - p - Zuständen, so daß man intuitiv eine Kopplung an die thc annehmen würde.

Im Falle der Wurtzit-Strukturen nimmt ZnO dadurch eine Sonderstellung ein, daß es einen sehr kleinen und außerdem negativen Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbandzustände von $\Delta E_{so} = -72.6\ cm^{-1}$ hat, der zu vergleichen ist mit Werten von $+ 742\ cm^{-1}$ in ZnS oder $+ 532\ cm^{-1}$ in CdS [81,82,83]. Für BeO liegen leider bislang keine detaillierten Bandstrukturrechnungen vor. Da aber die Erklärung des anomalen Verhaltens von ZnO in dem Einfluß der dort relativ dicht unter dem Valenzband liegenden 3d-Zustände der Zn-Kationen zu suchen ist, ist anzunehmen, daß BeO wie die anderen II-VI Verbindungen mit Wurtzitstruktur positive Werte der Spin-Bahn Aufspaltung hat. Wenn also der Grundzustand der thc wesentlich von der Struktur der Valenzbänder abhängen würde, müßte dies im Vergleich der Eigenschaften dieser Zentren in ZnO und BeO zu bemerken sein. Ein solcher Unterschied wurde nicht beobachtet; es sind also offenbar bei den Wurtzitstrukturen die Einflüsse der Valenzbandstruktur tatsächlich gegenüber denen der lokalen Relaxationsprozesse an den Zentren zu vernachlässigen.

Im Falle der thc in Rutil-Strukturen scheint dagegen eine Beeinflussung durch die Eigenschaften der Valenzbänder deshalb wahrscheinlicher, weil hier gefunden wurde, daß schon die Lokali-

sierung des Lochzustandes in einem Orbital auf die Wirkung des Kristallfeldes zurückzuführen ist (Abschn.III d). Bandstrukturrechnungen liegen zwar für SnO_2 und GeO_2 vor; leider zeigt jedoch ein Vergleich dieser Rechnungen der verschiedenen experimentellen Ergebnisse, daß die Anordnung der verschiedenen Valenzbandzustände noch nicht definitiv geklärt ist [84,85,87, 89,90]. In der Bandstrukturberechnung von Arlinghaus [91] und in allen experimentellen Arbeiten wird aber das Auftreten eines Γ_5^- Zustandes der Punktgruppe D_{4h} im Abstand einiger Zehntel eV unterhalb der Valenzbandkante angenommen. Dieser Zustand hat die Symmetrieeigenschaften eines $p_{x,y}$ Orbitals (Es ist zu beachten, daß bei Arlinghaus mit dem Superscript "+,-" das Paritätsverhalten der Darstellungen gegenüber Spiegelungen an der x-yEbene beschrieben wird; die Notation ist hier in diejenige von Koster, al. [93] geändert worden). Die p_z Orbitale hätten die Transformationseigenschaften der Darstellung Γ_2^-, ferner lassen sich durch Hybridisierung der verschiedenen p-Orbitale Zustände der Symmetrie $\Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+$ erzeugen.

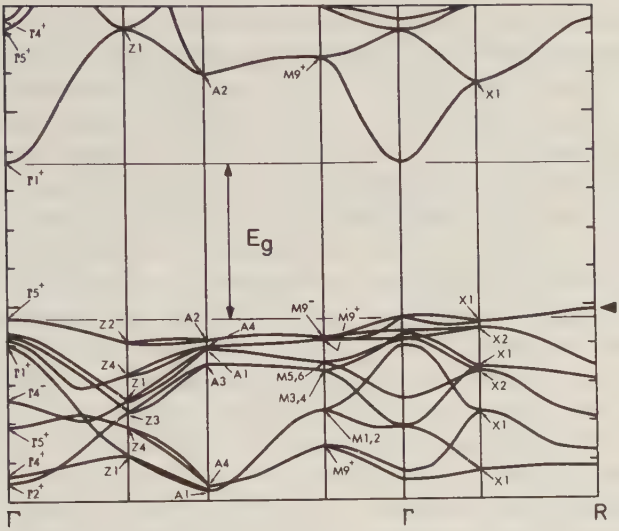
Nun sind optische Übergänge aus den Γ_5^- Valenzbandzuständen in das Γ_1^+ Leitungsband in der Polarisationsrichtung senkrecht zu c-Achse erlaubt, Übergänge zwischen Γ_2^+, Γ_3^+ und Γ_4^+ Zuständen und dem Leitungsband sind für beide Polarisationsrichtungen direkt verboten, jedoch nicht dipolverboten [94]. Bei der Diskussion der Störstellenlumineszenz ist außerdem zu berücksichtigen, daß in der Beschreibung der ESR- und optischen Eigenschaften der thc in SnO_2 die Wechselwirkung der Zentren mit einer LO-Phononenmode der Symmetrie Γ_5^- zu berücksichtigen ist [95]. Wie man durch Ausreduktion sieht, hat diese Phononenmode aber gerade von Null verschiedene Matrixelemente zwischen Zuständen der Symmetrie Γ_5^- und Γ_2^+, Γ_3^+, Γ_4^+. Da Valenzbandzustände solcher Symmetrieeigenschaften im SnO_2 vorhanden sind [87,88, 91,92], kann durch Kopplung an diese Phononenmode eine Mischung der verschiedenen Teilzustände des Valenzbandes eintreten. Wenn nun der Grundzustand des getrappten Defektelektrons als der eines gestörten Valenzbandzustandes aufgefaßt werden darf, wäre mit dieser Mischung eine Änderung seiner Energie und seiner Symmetrieeigenschaften zu erwarten. Infolge der geringen Energie des Phononenzustandes von nur 276 cm^{-1} sollte seine thermische Besetzung temperaturabhängig sein und daher

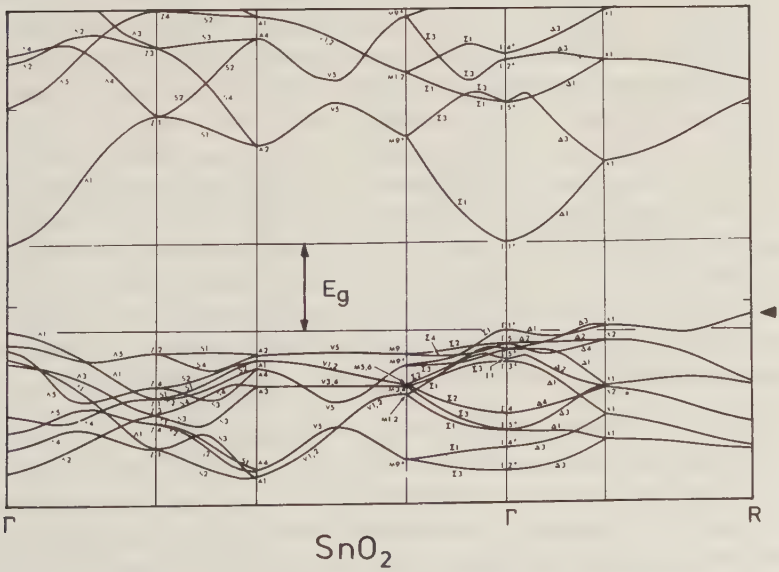
zu einer Temperaturabhängigkeit der Energie und des Polarisationsgrades der Störstellenlumineszenz führen. Beide Effekte wurden an dem SnO_2:Al Zentrum beobachtet [18,95] (siehe Fig.25b,c). Eine quantitative Diskussion dieser Prozesse, insbesondere der Änderung des Polarisationsgrades, wird jedoch dadurch erschwert, daß in Anbetracht der großen Ausdehnung der Wellenfunktion der thc im $\underline{k}$ - Raum sicher die Kopplung des elektronischen Grundzustandes der Störstelle an das Valenzband sehr kompliziert ist.

V b) Einfluß der indirekten Valenzbandkante auf die optischen Eigenschaften der thc in Rutil - Strukturen .

Für die Rutilstrukturen SnO_2 und GeO_2 zeigen die Bandstrukturberechnungen von Arlinghaus [91,96] ,daß in beiden Fällen das Maximum des Valenzbandes nicht am Γ-Punkt, sondern am R-Punkt der Brillouinzone liegt. Figur 23 zeigt diese Ergebnisse; es ist dabei zu erwähnen, daß die Rechnungen von Jaquemin,al. [97, 98] hiermit nicht übereinstimmen, daß jedoch aufgrund der experimentellen Ergebnisse [87,88,89] die Berechnungen von Arlinghaus besser zuzutreffen scheinen. Das Auftreten einer indirekten ten Valenzbandkante wurde ebenso für $SrTiO_3$ gefunden [99] , das in der Perovskit-Modifikation wie die hier genannten Verbindungen oktaedrisch koordinierte Kationenplätze besitzt. Diese Valenzband - Struktur der IV-VI Verbindungen SnO_2 und GeO_2 ist sehr ungewöhnlich. Andererseits wurden in den letzten Jahren in Halbleitern, bei welchen das Minimum des Leitungsbandes bei $k \neq 0$ gefunden wird, die Eigenschaften Donator - ähnlicher Störstellen ausführlich untersucht. Die Ergebnisse solcher Experimente können qualitativ auf die "ladungskonjugierten" Zustände der Akzeptor - ähnlichen thc im Falle einer indirekten Valenzbandkante übertragen werden. Ein Beispiel einer Donatorähnlichen Störstelle ist das isoelektronische Zentrum GaP: N^x. Dieses Zentrum ist deshalb Gegenstand vieler Untersuchungen, weil die indirekte Bandlücke von GaP mit 2.25 eV im sichtbaren

Figur 23 (Seite 81) : Bandstruktur von GeO_2 und SnO_2 nach [91,96] . In beiden Fällen liegt das Valenzbandmaximum am R - Punkt der Brillouinzone (Pfeil) .Die Symmetrie - Notation der Valenzbandzustände ist im Text erläutert.

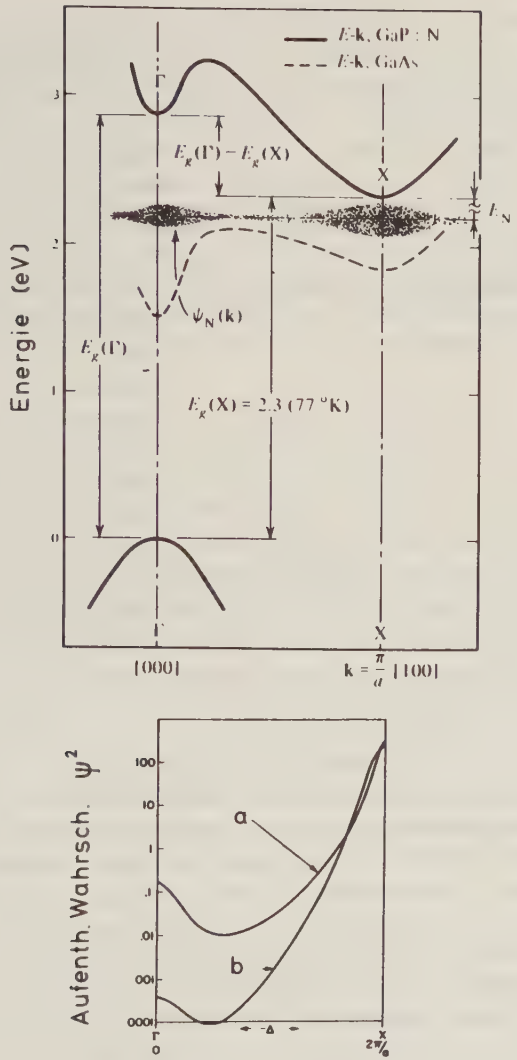




Figur 23 (siehe S. 80) : Bandstruktur von GeO_2 und SnO_2 .

Spektralbereich liegt und dieses System deshalb für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente von großer Bedeutung ist [101,103,104]. Da $[N]^{x}(2p^3)$ dieselbe Außenelektronenkonfiguration besitzt wie $[P]^{x}(3p^3)$, entsteht durch Substitution von N auf Anionenplatz eine Störstelle, welche gegenüber dem Kristallgitter kein langreichweitiges Coulombpotential besitzt. Sie besitzt allerdings, wie in Abschn.IIb diskutiert wurde, ein sehr kurzreichweitiges Störstellen-Potential. Dieses wird verursacht durch die Wellenfunktionen der Rumpfzustände des Stickstoff-Ions, da deren Hauptquantenzahl verschieden ist von derjenigen der Anionen. In Abschn.II b wurde gezeigt, daß diese räumliche Lokalisierung des Potentials einer Ausdehnung der Wellenfunktion im $\underline{k}$ Raum über die gesamte Brillouinzone entspricht. Da diese N-Zentren in GaP als Haftstellen für Elektronen auftreten, erhält man im GaP die in Fig.24 mit E_N bezeichnete Lage des zugehörigen Störstellenniveaus. In Fig.24 a) ist außerdem schematisch durch die Breite dieses Zustandes die Wahrscheinlichkeitsdichte der Lokalisierung dieses Zustandes in der Brillouinzone angegeben. In Fig.24 b) ist diese Aufenthalswahrscheinlichkeit für Elektronen an der isoelektronischen Störstelle in Kurve a verglichen mit der eine effektiven - Masse - ähnlichen Donatorzustandes (Kurve b) in gleichem energetischen Abstand vom Leitungsband [3]. Daraus geht hervor, daß die isoelektronische Störstelle eine um zwei Größenordnungen höhere Zustandsdichte bei $\underline{k} = 0$ ergibt. Das kann interpretiert werden als eine Transformation elektronischer Zustandsdichte vom indirekten Leitungsbandminimum an den Ursprung der Brillouinzone. Dadurch wird die Bandstruktur bezüglich elektronischer Übergänge vom Leitungs- zum Valenzband "quasidirekt" gemacht und die Oszillatorstärke der optischen Übergänge um etwa eine Größenordnung erhöht [3].

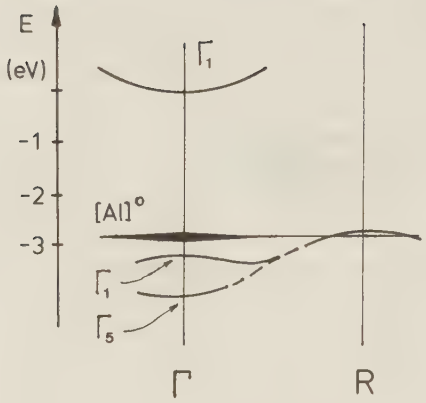
In der folgenden Skizze sind diese Verhältnisse auf das Valenzband von SnO_2 übertragen. Im SnO_2 liegt nach [91] ein s-artiger Γ_1^+ VB-Zustand im Abstand von 3.03 eV unter dem Leitungsband, während das indirekte Valenzbandmaximum 2.68 eV unter dem LB Minimum am R Punkt liegt. Für das SnO_2:Al Zentrum erhält man aus der kurzwelligen Flanke der Lumineszenz als untere Grenze für den energetischen Abstand vom Leitungsband 2.8 eV. Daraus ist ersichtlich, daß mit einem Überlapp der Störstellen-Wellen-



Figur 24 : (aus [3,101])

a) Energieniveau der isoelektronischen N - Störstelle im Bändermodell von GaP. Die Breite des Niveaus deutet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines getrappten Elektrons an.

b) Vergleich der Aufenth.-Wahrsch. an der isoelektronischen Störstelle (a) mit der an einem Donatorzentrum gleicher energetischer Tiefe (b).



funktion des getrappten Loches mit Valenzbandzuständen des indirekten Maximums zu rechnen ist, wenn das Modell der räumlichen lokalisierten Störstelle auf die thc angewandt werden darf. Auf die Anwendbarkeit dieses Modelles deuten andererseits alle bisher angegebenen Eigenschaften dieser Zentren hin. In Analogie zu den Eigenschaften des GaP:N-Zentrums ist damit die experimentell beobachtete ungewöhnlich große Intensität der Störstellenlumineszenz an thc in SnO_2 verständlich. Vielleicht ergibt sich aus dieser Sonderstellung der thc in Rutilstrukturen auch die Möglichkeit der praktischen Nutzung ihrer Lumineszenzeigenschaften für optoelektronische Bauelemente.

V c) Emission gebundener Exzitonen an trapped hole Zentren.

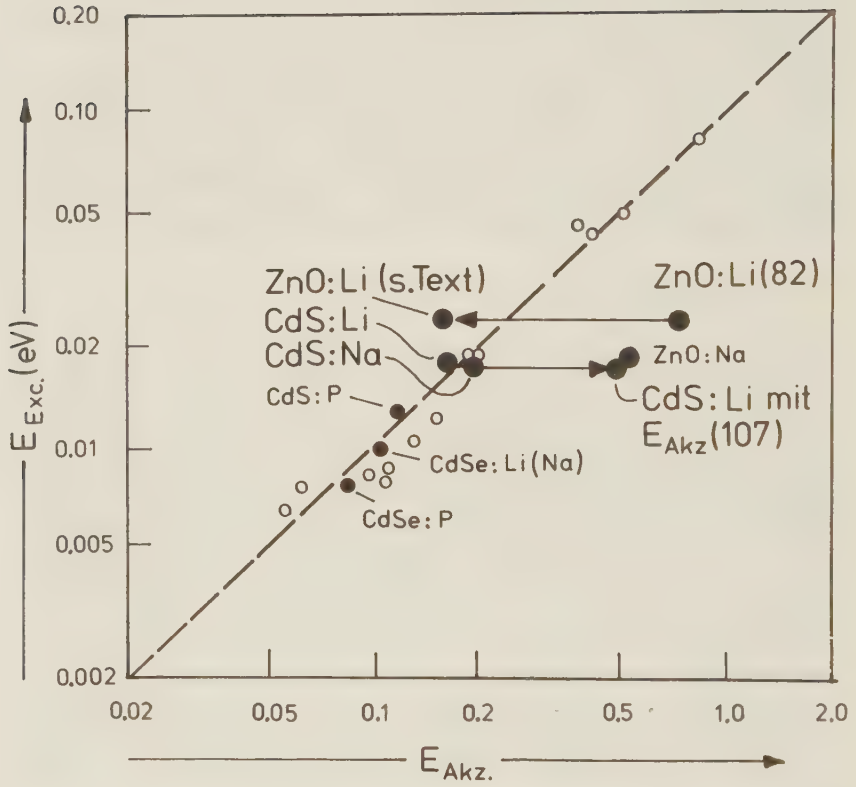
Eine Diskussion der gegenseitigen Wechselwirkungen von Störstelle und Bandstruktur wäre unvollständig ohne die Berücksichtigung der Eigenschaften gebundener Exzitonen, zumal da im Falle der ZnO:Li, Na Zentren die Emission solcher Komplexe beobachtet wurde und die experimentellen Ergebnisse von denen anderer Akzeptoren in II-VI-Verbindungen abzuweichen scheinen [82]. Die Zuordnung der Emissionslinien gebundener Exzitonen zu der energetischen Lage der Akzeptorzentren (auf welche die Diskussion hier beschränkt bleiben soll) wird oft durch den empirischen Zusammenhang $E_{exc} = 0.1\ E_{Akz.}$, die sogenannte Haynes'sche Regel, beschrieben. Eine aus [82] entnommene Zusammenstellung solcher Systeme ist in Fig.25 wiedergegeben, ergänzt durch die Werte der Alkali-Zentren in CdS. Für die in dieser Figur von dem empirischen Zusammenhang abweichenden Werte der Alkali-Zentren in ZnO wurde die Energie des Akzeptorzustandes aus der Stör-

stellenlumineszenz der thc in ZnO entnommen. Diese Energiewerte wurden auch von Henry, al. in dem Vergleich mit den Eigenschaften der geb. Exzitonen in CdS verwendet [102]. Es erscheint jedoch fraglich, ob der Zustand eines neutralen Akzeptors, an welchem ein Exziton lokalisiert wird, identisch ist mit diesem Grundzustand eines trapped hole Zentrums. Der Komplex des am neutralen Akzeptor gebundenen Exzitons besteht aus 2 Paaren von Ladungsträgern: dem durch Einfang eines Defektelektrons gegenüber dem Kristallgitter neutralen Akzeptor und einem an dieser Störstelle lokalisierten Elektron-Loch-Paar [104]. Dieses System kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\left\{[Me^+]^-\oplus\right\}^x \oplus\ominus \longrightarrow [Me^+]^-\oplus + h\nu_{Exc.} \qquad \text{(siehe S.51)}$$

Die Wechselwirkung zwischen diesem Elektron-Loch-Paar muß im wesentlichen durch ein Coulomb-Potential bestimmt sein, wenn die Beschreibung seiner Energie-Eigenzustände im effektiven - Masse - ähnlichen Exzitonenmodell sinnvoll sein soll. Die "Bindung" an das Akzeptorzentrum geschieht vorwiegend durch die Austausch-Wechselwirkung zwischen den Defektelektronen der beiden Teilsysteme des neutralen Akzeptors und des Exzitons. Dieses Modell entspricht einem H_2 Molekül mit umgekehrten Vorzeichen der Ladungen [82]. Die Bindungsverhältnisse innerhalb des Akzeptor-Loch-Paares brauchen dabei nicht im Modell der EMA zu genügen. Die Rekombination des lokalisierten Elektron-Loch-Paares führt zum Auftreten scharfer Linienspektren bei der optischen Emission und Absorption, aus denen die Bindungsenergie des exzitonischen Systems entnommen werden kann.

Wenn man diese Bindungsenergie im Zusammenhang mit der energetischen Tiefe des neutralen Akzeptorzustandes diskutiert und die an verschiedenen Verbindungen beobachteten Resultate vergleicht, ist es notwendig, nach den experimentellen Bedingungen zu fragen, unter denen die Akzeptorenergien erhalten wurden. Diese wurden für CdS aus einer Extrapolation der bei hoher Anregungsdichte beobachteten "Paarlinien" erhalten [102,105]. Die Energie der Paarlinien wird bestimmt durch die Coulomb-Wechselwirkung bei der Rekombination eines am Akzeptor lokalisierten Defektelektrons mit einem Elektron in einem Zustand des Donators.



Figur 25 : Vergleich der Energien von Akzeptorzuständen mit denen der zugehörigen gebundenen Excitonen nach der Haynes'schen Regel (aus [82]). Die Werte für CdS:[Li]° und CdS:[Na]° sind aus [102,105] entnommen.

Das Auftreten diskreter Energien in der Störstellenlumineszenz dieser Systeme wird durch die im Kristallgitter möglichen diskreten Werte des DA-Abstandes verursacht und durch folgenden Ausdruck beschrieben [62]:

$$E\ (h\nu) = E_g - E_D - E_A + e^2/\varepsilon r_{DA} \qquad (39)$$

E_D, E_A bezeichnen den Abstand der jew. Störstelle von LB und VB, E_g den Bandabstand, r_{DA} den Abst.d.Störstellen.

Für große Werte von r_{DA} liegen diese Energien so dicht, daß sie zu einem "distant pair peak" zusammengefaßt werden. Aus der Lage dieses Maximums, entsprechend etwa der 90. "Schale" der DA-Abstände, wurde in [102] für CdS die Werte der Akzeptorenergie E_A entnommen: $E_A(Li) \approx 165$ meV

$E_A(Na) \approx 196$ meV.

In Li-dotiertem ZnO wurden in einer neueren Arbeit ebenfalls deutlich spektral aufgelöste Paarlinien beobachtet mit Energien, die etwa 90 meV unterhalb der an Li^0 Zentren beobachteten Exzitonenlinie I_1 liegen [106]. Ein qualitativer Vergleich mit den Energien von DA Paaren in Wurtzitgittern zeigt, daß in ZnO die Coulombenergie der 90. Schale der DA-Abstände etwa bei 100 meV liegen dürfte, was eine Akzeptorenergie von 150 meV ergibt. Dieser Wert ist in Fig.25 zusätzlich eingezeichnet und ordnet sich qualitativ gut in die nach derselben Methode bestimmten Werte für CdS ein. Daraus ist zu folgern, daß der elektronische Eigenzustand des neutralen Li- oder Na-Akzeptors in ZnO nicht identisch ist mit dem - ebenfalls einem neutralen Akzeptor entsprechenden - Grundzustand der Trapped Hole Zentren.

Das Auftreten eines geringeren Wertes der Akzeptorenenergie bei Untersuchung der gebundenen Exzitonen an dem ZnO:Li Zentrum erscheint plausibel, da in den vorstehenden Ausführungen gezeigt worden war, daß der tiefe Akzeptorzustand der thc in tetraedrischer Koordination auf die räumliche Relaxation der Zentren nach Einfang des Defektelektrons zurückzuführen ist, die sich im stationären Grundzustand des Zentrums einstellt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Relaxation während der Beobachtung der Exzitonenluminezenz infolge der hohen Anregungsdichte und der kurzen Lebensdauer dieser Zustände eine wesentlich geringere Rolle spielt.

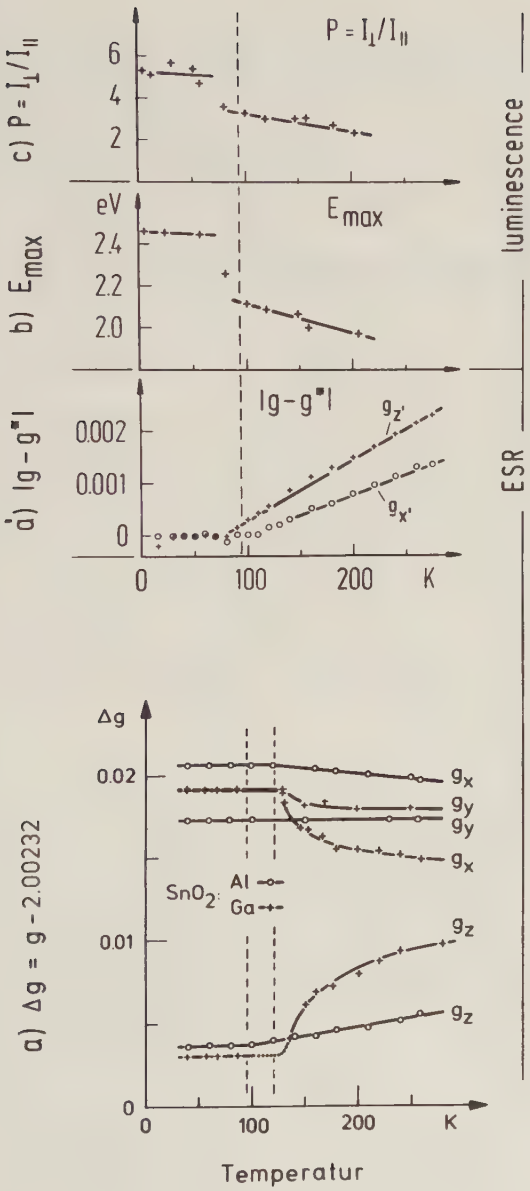
Diese Annahme wird außerdem bestätigt durch Messungen der Störstellenluminezenz an Li-dotierten CdS [107], bei denen eine breite Bande im roten Spektralbereich beobachtet wird. Eine Extrapolation der hochenergetischen Kante dieser Emission würde als Lage des neutralen Akzeptorniveaus einen Wert von 0.43 eV über dem Valenzband ergeben. Das entspricht in der Auftragung der Fig.25 genau den "falschen" Werten der nach derselben Methode der Störstellenlumineszenz bestimmten Akzeptorenergie in ZnO.

Es kann daher nicht allgemein festgestellt werden, daß die Akzeptoren an den Störstellen der Alkaliionen in ZnO ungewöhnlich tiefe Akzeptoren darstellen, diese Eigenschaft ist vielmehr spezifisch für die Relaxationsprozesse an diesen Zentren und kann deshalb nur in solchen Experimenten beobachtet werden, bei denen dieser Grundzustand der thc (nicht unbedingt gleichzusetzen mit dem des neutralen Akzeptors) tatsächlich vorliegt.

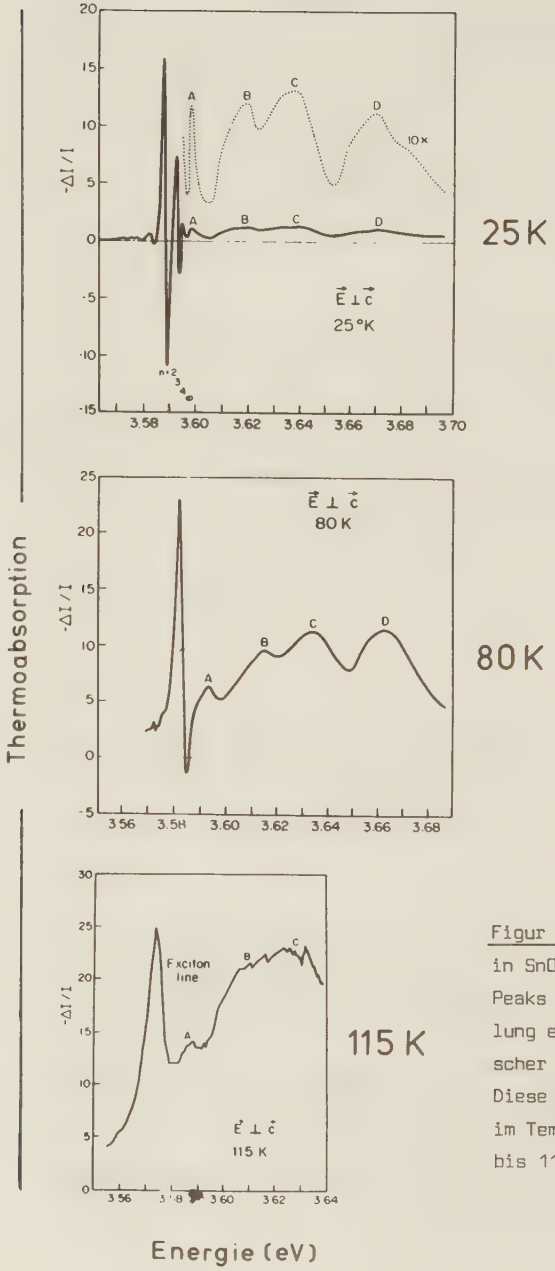
V d) Wechselwirkung der trapped hole Zentren mit phononischen Anregungszuständen des Gitters.

Während phononische Einflüsse sich in den Eigenschaften der thc im allgemeinen nur in einer nicht Zentren- oder Gitter-spezifischen Verbreiterung der Emissionsbanden äußern, werden im Falle der thc in SnO_2 die im folgenden aufgeführten Effekte beobachtet, welche zusammen darauf hindeuten, daß hier eine Wechselwirkung mit einer bestimmten Phononenmode des Gitters vorliegt:

Figur 26 (Seite 89) : Korrelation der Temperaturabhängigkeit der g - Tensor Komponenten der SnO_2:[Al]° und SnO_2:[Ga]° Zentren (a,a') mit der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften des SnO_2: [Al]° Zentrums (b,c).
ESR - und Lumineszenzparameter des SnO_2: [Al]° Zentrums zeigen eine deutliche Änderung im Temperaturbereich um 95 K, während die in III f) beschriebenen Umordnungsprozesse des SnO_2: [Ga]° Zentrums erst bei etwa 120 K beginnen.



Figur 26 (siehe S. 88) : Temperaturabhängigkeit von ESR - und Lumineszenzparametern von thc in SnO_2 .



Figur 27 : Thermoabsorption in SnO_2 (nach [84]). Die Peaks A - D werden durch Kopplung excitonischer und phononischer Zustände erklärt. Diese Struktur verschwindet im Temperaturbereich von 85 K bis 115 K.

Bei einer Temperatur von etwa 100 K beobachtet man:

1) Ein Verschwinden der Sn-Superhyperfeinstruktur der ESR Spektren.
2) Eine Verschiebung der Energie der Störstellenlumineszenz zu kleineren Werten.
3) Eine Abnahme des Polarisationsgrades der Störstellenlumineszenz.
4) Ein Verschwinden der Struktur in der Thermoabsorption im Exzitonenspektrum von SnO_2 [84].

Die zugehörigen experimentellen Ergebnisse sind in Fig.26 und 27 dargestellt und sollen im folgenden kurz besprochen werden.

In Fig.8, 9 wurde gezeigt, daß in den Tieftemperaturspektren der Al^{3+} und Ga^{3+} Zentren in SnO_2 an jeder der Hyperfeinstrukturlinien des Störstellenions eine zusätzliche Superhyperfeinstruktur von 9 Linien im gegenseitigen Abstand von 0.25 Oe beobachtet wird. Eine Analyse der Spektren durch Vergleich mit berechneten Kurven ergab, daß diese Superhyperfeinstruktur nach Gl.(25) durch die Wechselwirkung mit 9 Sn-Ionen auf äquivalenten Gitterplätzen zustande kommt [18].
Das Intensitätsverhältnis der Einzellinien ergibt sich zu: (Gl.25)

0.004: 0.035: 0.190: 0.60: 1: 0.60: 0.190: 0.35: 0.004

Diese shfs wird in [18] interpretiert als eine indirekte shfs-Wechselwirkung des getrappten Defektelektrons, vermittelt durch den Überlapp der Wellenfunktionen des Störstellenions mit denen der 8 Sn-Ionen an den Ecken der Elementarzelle des Rutilgitters (Fig.7). Aus den Spektren von Fig.9 ist ersichtlich, daß diese shfs bei Temperaturerhöhung bis etwa 95 K konstant bleibt, dann aber in einem schmalen Temperaturbereich von $95\ K < T < 115\ K$ vollständig verschwindet. Das gilt gleichermaßen für das $[Al]^0$ und das $[Ga]^0$ Zentrum.

Dieser Effekt wurde in [95] auf den Einfluß einer LO Phononenmode des SnO_2 Gitters zurückgeführt. Die Argumentation stützt sich auf die relativ niedrige Energie dieser Mode von 34 meV, entsprechend 276 cm^{-1} [34]: da die mittlere Besetzung der zugehörigen Oszillatorzustände gegeben ist durch

$$\langle n \rangle = \coth (h\nu/2\,kT), \qquad (40)$$

erhält man einen dem Verlauf dieser Funktion entsprechenden Übergang von nahezu konstanten Werten bei tiefer Temperatur zu einem zunächst linearen Anstieg in dem Temperaturbereich von etwa 100 K. Eine solche Temperaturabhängigkeit wird aber bei allen in Fig.26 angegebenen Effekten beobachtet.

Die oben diskutierte Phononenmode hat die Symmetrie der Darstellung Γ_5^- der Punktgruppe D_{4h}. Für $\underline{k} = 0$ ist der zugehörige Schwingungszustand zu interpretieren als eine Bewegung der Anionen und Kationen der Elementarzelle gegeneinander in der (001) Ebene [86]. Aufgrund der Massenunterschiede zwischen Störstellen-ion und den übrigen Kationen ist anzunehmen, daß das zentrale Störstellenion der $[Al]^0$ und $[Ga]^0$ Zentren nicht direkt an diese Mode gekoppelt ist; daher entsteht eine Relativbewegung der Sn-Ionen an den Ecken der Elementarzelle und diesen Störstellenionen. Diese führt schließlich zu einem Verschwinden der shfs durch Mittelung über die Beiträge der Sn Ionen, ähnlich dem Mechanismus des "motional narrowing". Diesem Effekt sollte eine Verbreiterung der shfs Linien vorangehen: das findet man im Falle der H-Zentren in KCl, wo der Überlapp der Wellenfunktionen von Störstellen- und Gitterionen wesentlich durch die Amplitude der Gitterschwingungen bestimmt wird [108]. Ein quantitativer Nachweis dieses Effektes, der im Temperaturbereich von 90 bis 120 K zu erwarten wäre, war infolge der Komplexität der Spektren hier noch nicht möglich.

Anharmonische Terme der Γ_5^- Phononenmode ergeben dynamische Anteile des Kristallfeldes, welche die Symmetrien $\Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+$ besitzen. Solche Terme koppeln aber gerade die Γ_5^- Zustände des Gitters, denen im Hauptachsensystem der thc die p_z und p_x Orbitale entsprechen. Dadurch ändern sich der gegenseitige Abstand der zugehörigen Energieniveaus und die numerischen Werte der g-Tensorkomponenten; außerdem ergibt sich zwangsläufig aus diesem Modell das verschiedene Vorzeichen der Änderung bei g_x und g_z (Fig.26 b).

In Abschn.V a wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach den Experimenten von Agekyian [87,88] im Valenzband von SnO_2 elektronische Zustände der Symmetrien Γ_1^+ bis Γ_4^+ enthalten sind; nach den Bandstrukturberechnungen ist sogar der energetisch höchstgelegene Zustand ein Γ_1^+ Zustand. Daher bewirkt die Kopplung an die Γ_5^- Phononenmode eine Mischung der VB Zustände und da in den Rutilstrukturen der Einfluß der Bandstruktur auf die Eigenschaften der thc wesentlich stärker ist als im Falle der Wurtzitgitter, kann diese Mischung zu einer Änderung der Energie des thc-Grundzustandes führen. Wie in V a beschrieben wurde, ist dadurch die in Fig.26 c angegebene Verminderung des Polarisationsgrades infolge der Abschwächung der Symmetrie-Auswahlregeln zu erwarten.

Schließlich ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Messungen der Thermoabsorption in SnO_2 interessant [84]. Wie aus Fig.27 hervorgeht, verschwindet die charakteristische Struktur dieser Spektren ebenfalls in einem Temperaturbereich von etwa 100 K. Die einzelnen peaks werden in [84] als "exciton-phonon-quasibound-states" interpretiert; von den dort diskutierten Effekten sei hier nur erwähnt, daß der Peak A, welcher durch Kopplung an das 34 meV Γ_5^- Phonon zustande kommen soll, in dem Temperaturbereich über 115 K stark verbreitert wird. Das ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der thc durch die Kopplung an eben diesen Phononenzustand. Unter dieser Annahme ist nämlich eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit der ESR- und Lumineszenzparameter in demselben Temperaturbereich um 100 K zu erwarten, in dem die Änderung in den Absorptionsspektren beobachtet wird—in Übereinstimmung mit den in Fig.26 angegebenen Ergebnissen.

VI. Schlußbemerkung

Im Rahmen der hier angegebenen Untersuchungen an Trapped Hole Zentren in Oxidhalbleitern wurde deutlich, daß eine Kombination der zentrenspezifischen experimentellen Untersuchungsmethode der ESR mit der Beobachtung der Lumineszenzeigenschaften solcher Störstellensysteme besonders gut geeignet ist zur Analyse der elektronischen Konfiguration dieser Zentren. Als Erweiterung dieser Methode erscheint es erfolgversprechend, bei weiteren Experimenten einen direkten Vergleich der optischen und paramagnetischen Eigenschaften anzuwenden, etwa durch Untersuchung der optisch nachgewiesenen Elektronen Spin Resonanz. Insbesondere können hierbei auch Informationen über die angeregten Zustände der Zentren erhalten werden und es ließe sich damit klären, wie weit diese in dem quasimolekularen Bild der Zentren beschrieben werden können.

Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen zeigte sich jedoch auch, daß in einigen Fällen die Trapped Hole Zentren als Sonden dienen können für die Analyse gitterspezifischer Eigenschaften und Anregungszustände. So ergab die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinstruktur von thc in SnO_2, daß in diesen Systemen die Kombination der Ergebnisse der Störstellenspektroskopie mit denen der Untersuchungen "reiner" Kristalleigenschaften zu einem Verständnis phononischer Anregungszustände führen kann. Da die Eigenschaften der thc stark von der Nahordnung der Störstellenionen abhängen, werden sie insbesondere durch solche Festkörpereffekte beeinflußt, mit denen eine Modifikation der Umgebung der Gitterbausteine verbunden ist. Diese Empfindlichkeit gegenüber einer Störung der lokalen Symmetrie solcher Zentren könnte angewandt werden bei der Untersuchung der Umordnungsprozesse bei Phasenübergängen, die in der Klasse der hier behandelten Verbindungen am ZrO_2 beobachtet werden.

Es ist zur Zeit noch nicht abzusehen, ob die ungewöhnlich intensive Störstellenlumineszenz, welche an einigen der Trapped Hole Zentren beobachtet wird, zu einer technischen Anwendung dieser Systeme in der Optoelektronik führen kann. Für das physikalische Problem des Verständnisses der Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Eigenschaften der Störstelle und denen des Kristallgitters scheint die Klasse der Trapped Hole Zentren jedoch als Modellsystem gut geeignet zu sein.

Literaturverzeichnis

1 Pantelides S.T., Sah C.T.: Phys.Rev. B10, 621 (1974)
2 Queisser H.J.: Festkörperprobleme XI, ed. O.Madelung, Marburg, Pergamon/Vieweg, Braunschweig p.45 (1971)
3 Bergh A.A., Dean P.J.: Proc.IEEE 60, 156 (1972)
4 Elliot R.J., Krumhandsl J.A., Leath P.L.: Rev.Mod.Phys.46, 465 (1974)
5 Pantelides S.T., Harrison W.A.: Phys.Rev. B11, 3006 (1975)
6 Pantelides S.T., Harrison W.A.: Phys.Rev. B13, 2667 (1976)
7 Messmer R.P., Watkins G.D.: Phys.Rev.Lett.25, 656 (1970)
8 Pantelides S.A.: Festkörperprobleme XV, ed.H.J.Quisser, Pergamon/Vieweg, Braunschweig, p.149 (1975)
9 Baldereschi A., Lipari O.: Phys.Rev. B6, 2697 (1973)
10 Kohn W.: Sol.State Physics 5, ed. F.Seitz, D.Turnbull, Acad.Press New York, p.257 (1957)
11 Langer J.M.: phys.stat.sol.(b) 47, 443 (1971)
12 Bebb H.B.: Phys.Rev. 185, 1116 (1969)
13 Callaway J., Hughes A.J.: Phys.Rev.156, 860 (1967)
14 Faulkner R.A.: Phys.Rev.175, 991 (1968)
15 Callaway J.: Quantum Theory of the solid State B, Acad.Press New York, Chpt.5, (1974)
16 Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., ed.R.C.Weast, CRC Press,Cleveland,PE-69 (1974)
17 Zwingel D.: J.Luminescence 5, 385 (1972)
18 Zwingel D.: phys.stat.sol.(b), 77, 171 (1976)
19 Schirmer O.F.: J.Phys.C 6, 300 (1973)
20 Abraham M.M., Unruh W.P., Chen Y.: Phys.Rev.B10, 3540 (1974)
21 Abraham M.M., Chen Y., Lewis J.T., Modini F.A.: Phys.Rev.B7, 2732 (1973)
22 Abraham M.M., Chen Y., Kolopus J.L., Tohver H.T.: Phys.Rev.B5, 4945 (1972)
23 Schirmer O.F.: J.Phys.Chem.Sol. 29, 1407 (1968)
24 Goodings D.A.: Phys.Rev. 123, 1706 (1961)
25 Zwingel D., Gärtner F.: Solid State Commun. 14, 45 (1974)
26 Taylor D.R., Owen J., Wanklyn B.M.: J.Phys. C, 2592 (1973)
27 Maffeo B., Hervé A.: Phys.Rev.B13, 1940 (1976)
28 Taylor A.L., Filipovich G., Lindeberg G.K.: Solid State Commun. 8, 1359 (1970)

29 Galland D., Hervè A.: Solid State Commun. 14, 953 (1974)
30 Zwingel D.: Solid State Commun., to be published
31 Stapelbroek M., Bartram R.H., Gilliam O.R., Madacsi D.P.: Phys.Rev. B13, 1960 (1976)
32 Michel-Calendini F.M., Fichelle G.: Phys.stat.sol.(b) 69, 607 (1975)
33 Berovskii B.P.: Soviet Phys. -Solid State 9, 2187 (1970)
34 Striefler M.E, Barsch G.R.: phys.stat.sol.(b) 67, 143 (1975)
35 Striefler M.E., Barsch G.R.: phys.stat.sol.(b) 59, 205 (1973)
36 Striegler M.E., Barsch G.R.: phys.stat.sol.(b) 64, 613 (1974)
37 Hou S.L., Summit R.W., Tucker R.F.: Phys.Rev.154, 258 (1967)
38 Reddoch A.H., Dodson C.L., Paskovich D.H.: J.Chem.Phys.12, 2318 (1970)
39 Purnis D., Karplus M.: J.Chem.Phys.50, 214 (1969)
40 Pilbrow J.R., Spaeth J.M.: phys.stat.sol.(b) 20, 237 (1967)
41 Pilbrow J.R., Spaeth J.M.: phys.stat.sol.(b) 20, 225 (1967)
42 Dietz R.E., Kamimura H., Sturge M.D., Yariv A.: Phys.Rev.132, 1559 (1963)
43 Zwingel D.: phys.stat.sol.(b) 67, (1975)
44 Sturge M.D.: Solid State Physics 20, ed.F.Seitz,D.Turnbull, H.E.Ehrenreich, Acad.Press New York, p.91 (1967)
45 Curie D., Prener J.S.: Physics and Chemistry of II-VI-Compounds, ed.M.Aven, J.S.Prener,North-Holland,Amsterdam, p.435 (1967)
46 Morin F.S.: Bell System techn.J.: 37, 1047 (1958)
47 Williams F.E., Hebb M.H.: Phys.Rev.84, 1181 (1951)
48 Williams F.E.: J.Chem.Phys.19, 457 (1951)
49 Huang K., Rhys A.: Proc.Roy.Soc.204, 406 (1951)
50 Wolfsberg M., Helmholz L.: J.Chem.Phys.20, 837 (1952)
51 Robertson N., Friedmann L.: Phil.Mag.3, 753 (1976)
52 Kelley C.S.: Phys.Rev.B6, 4763, (1972)
53 Kelley C.S.: Phys.Rev.B8, 1806, (1973)
54 Duke C.B., Mahan G.D.: Phys.Rev.139, 1965 (1965)
55 Markham J.J.: Rev.Mod.Phys.31, 956 (1959)
56 Monemar B., Samuelson L.: J. Luminescence 12/13, 507 (1976)
57 Pässler R.: phys.stat.sol.(b) 65, 561 (1974)
58 Houma A.: J.Phys.Soc.Japan 24, 1082 (1968)
59 Lax M.: J.Chem.Phys.20, 1752 (1952)

60 Henderson B., Chen Y., Sibley W.A.: Phys.Rev.B6, 4060(1972)
61 Mc Cumber D.E.: Phys.Rev. 135, 1676 (1964)
62 Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M.: Phys.Rev.140, 202 (1965)
63 Vink A.T.: J.Luminescence 9, 159 (1974)
64 Welker Th., Erlanger Diplomarbeit (1976)
65 Tohver H.T., Henderson B., Chen Y., Abraham M.M.: Phys.Rev.B5, 3276 (1972)
66 Jesussek B.: Erlanger Diplomarbeit, priv. Mittlg.
67 Solbrig Chr.: Z.Physik 211, 429 (1968)
68 Dingle R.: Phys. Rev. Lett.23, 579 (1969)
69 Van Vechten J.A.: Phys.Rev. B13, 946 (1976)
70 Ham F.S., Slack G.A.: Phys.Rev.B4,777 (1971)
71 Shionoya S., Urabe K., Koda T., Era K., Fukiwara H.: J.Phys.Chem.Sol. 27, 865 (1966)
72 Lambe J., Compton W.D.:Phys.Rev.106, 684 (1957)
73 Schirmer O.F., Zwingel D.: Solid State Commun.8, 1559 (1970)
74 Michel-Calendini F.M., Fichelle G.: phys stat.sol.(b) 69, 607 (1975)
75 Delbecq C.J., Hayes W., O´Brien M.C.M., Yuster P.H.: Proc.Roy.Soc. 243 (1962)
76 Abraham M.M.,Chen Y., Boatner L.A., Reynolds R.W.: Solid State Commun. 16, 1209 (1975)
77 Schirmer O.F., Schnadt R.: Solid State Commun 18, 1345 (1976)
78 Schirmer O.F., Blazey K.W., Berlinger W.: Phys.Rev.B11, 4201 (1975)
79 Schirmer O.F.: Z.Physik B 24, 235 (1976)
80 Segall B., Marple D.T.F.: Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed M.Aven, J.S.Prener, North Holland, Amsterdam, p.319 ff (1967)
81 Schirmer O.F.: Solid State Commun 18, 1349 (1976)
82 Helbig R.: Habilitationsschrift Erlangen 1976
83 Rössler U.: Phys.Rev.184, 733 (1969)
84 Roberts R.D., Fonstad C.G., Hubert D.: Phys.Rev.B10, 5213 (1974)
85 Nagasawa M., Shionoya S.: J.Phys.Soc.Jap.30,1118 (1971)
86 Katiyar R.S.: J.Phys. C 3, 1087 (1970)
87 Agekyan V.T.: Sow. Phys. Semicond.6, 1653 (1973)

88 Agekyan V.T.: Sov.Phys.Semicond. 6, 1658 (1973)
89 Nagasawa M., Shionoya S.: Solid State Commun.7, 1731 (1969)
90 Nagasawa M., Shionoya S.: Phys.Rev.Lett.21, 1070 (1968)
91 Arlinghaus F.J.: J.Phys.Chem.Sol.35, 931 (1974)
92 Nagasawa M., Shionoya S.: Jap.J.Appl.Phys.10, 727 (1971)
93 Koster F.G., Dimmock J.O., Wheeler R.G., Statz H.:
Properties of the 32 Point Groups,
MIT Press, Cambridge Mass. (1963)
94 Nagasawa M., Shionoya S.: J.Phys.Soc.Jap.30, 158 (1971)
95 Mollwo E., Zwingel D.: J.Luminescence 12/13, 441 (1976)
96 Arlinghaus F.J., Albers W.A.Jr.: J.Phys.Chem.Sol.32, 1455 (1971)
97 Jaquemin J.L., Bordure G.: Solid State Commun.11, 1563 (1972)
99 Kahn A.H., Leyendecker A.J.: Phys.Rev.135, 1321 (1964)
100 Title R.S.: Physics and Cehmistry of II-VI Compounds,
ed.M.Aven, S.Prener, North Holland,
Amsterdam, p.303 (1967)
101 Pankove J.I., Miller E.A., Berkeyheiser J.E.:
J.Luminescence 6, 54 (1973)
102 Henry C.H., Nassau K., Shiever J.W.: Phys.Rev.B4, 2453 (1971)
103 Scifres D.R.,al.: Phys.Rev.B5, 2206 (1972)
104 Thomas D.G., Hopfield J.J.: Phys.Rev.150, 680 (1966)
105 Henry C.H., Faulkner R.A., Nassau K.:Phys.Rev.183, 798 (1969)
106 Helbig R., Tomzig E.: J.Luminescence,wird veröffentlicht(1976)
107 Tell B.: J.Appl.Phys.42, 2919 (1971)
108 Spaeth J.M.: phys.stat.sol.(b) 34, 171 (1969)

Bei Herrn Prof.Dr.E.Mollwo möchte ich mich für viele Anregungen und hilfreiche Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit bedanken.

Ebenso gilt mein Dank den Institutsmitgliedern, die durch Mitarbeit und durch Diskussionen zu den hier berichteten Ergebnissen beitrugen, sowie den technischen Angestellten des Instituts für ihre sachkundige Hilfe bei den apparativen Problemen.

Offsetdruck-Fotodruck
J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990